

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Estudo da Biomassa Florestal Residual Consumida em Centrais Termoelétricas

Patrícia Isabel Caramona Fernandes

Dissertação

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

2015

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Estudo da Biomassa Florestal Residual Consumida em Centrais Termoelétricas

Patrícia Isabel Caramona Fernandes

Dissertação realizada sob a supervisão de

Doutora Maria Helena Lopes

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

2015

Esta tese de Mestrado foi desenvolvida ao abrigo do Projeto FCOMP-01-0124-FEDER-019346 – BiomAshTech “Impactos da Cinza na Conversão Termoquímica de Biomassa”, financiado pelo FEDER (Programa Operacional Fatores Temáticos), COMPETE e FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Agradecimentos

A realização desta dissertação marca o fim de mais uma importante etapa da minha vida. Por isso, não posso deixar de escrever algumas palavras (mas poucas) de profundo agradecimento às pessoas que contribuíram para que esta etapa se concretizasse.

À minha mãe e ao meu pai, quero agradecer-lhes todo o espírito de sacrifício e todo o esforço que têm feito ao longo destes anos sem nunca me faltarem com nada. A vocês, um muito obrigado por estarem sempre do meu lado e sempre acreditarem em mim e nunca duvidarem das minhas capacidades. Para além de serem os meus pais, são os meus melhores amigos. Devo-vos tudo!

Aos meus avós maternos, quero agradecer-lhes por me acolherem sempre com amor e carinho, pela educação e por me darem paz de espírito. Ao meu irmão, aos meus tios, ao meu primo Rafael, aos meus avós paternos, agradeço todos os sorrisos e todo o convívio familiar que me enchem sempre de boa disposição. A nossa união é a minha força e o meu orgulho.

Um obrigado ao meu namorado Miguel Coelho que está sempre disponível para me ouvir, dar-me uma palavra de conforto nos momentos mais complicados, e agradeço também a sua compreensão, bem como toda a energia positiva que me transmite.

Quero agradecer à Professora e Doutora Helena Lopes. Foi um prazer tê-la como minha orientadora deste trabalho. Agradeço a disponibilidade, o facto de ter permitido a realização e finalização deste trabalho e, ainda, a revisão cuidada do manuscrito. "Os melhores professores são aqueles que te mostram para onde olhar, mas não te dizem o que deves ver." (Alexandra K.Trenfor).

À Paula Teixeira, agradeço a boa disposição, amizade, o ânimo e, sobretudo, companheirismo. Obrigado pela colaboração nos ensaios e toda a disponibilidade ao longo do trabalho.

Agradeço aos meus amigos, aqueles que me acompanham desde há longos anos, aqueles com quem eu partilho os melhores momentos, aqueles que espero que continuem a permanecer durante muitos e largos anos, presentes na minha vida.

Por último, deixo também o meu agradecimento à equipa do LNEG que integrou no projeto BiomAshTech, pelo acolhimento, pela colaboração em alguns ensaios e também boa disposição.

Resumo

O presente estudo foi desenvolvido no âmbito do projeto “BiomAshTech – Impactos da cinza durante a conversão termoquímica de biomassa” e decorreu no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG).

Um dos maiores problemas inerentes à utilização de biomassa florestal em centrais termoelétricas ou de co-geração é a qualidade e a variabilidade da biomassa. A biomassa utilizada nas maiores centrais termoelétricas em Portugal consiste em biomassa florestal residual, maioritariamente resultante de processos de abate de árvores e limpeza das florestas e também de resíduos de preparação de madeira para processos industriais, nomeadamente para produção de pasta de celulose, que utilizam cascas e ramagens de árvores, principalmente, de eucalipto e pinheiro.

A qualidade e variabilidade desta biomassa florestal residual é principalmente afetada pela presença de humidade e fragmentos de solo e pedras, que são incorporados durante a recolha ou que aderem às partes mais expostas ao ambiente natural. Para além de constituir uma perda de valor económico e energético, a presença de elevadas quantidades de água e inertes na biomassa utilizada como combustível, pode resultar em problemas operacionais relacionados com a instabilidade do processo de combustão e acumulação de cinzas e pedras que têm de ser retirados das instalações e eliminados convenientemente ou reaproveitados.

O objetivo deste trabalho foi assim o de avaliar a qualidade da biomassa consumida numa central termoelétrica e estudar a possibilidade de separação das frações inorgânicas. Para tal efetuou-se a caracterização detalhada de amostras de biomassa florestal residual retiradas da linha de alimentação de combustível de uma central termoelétrica. Analisaram-se também subamostras das biomassas separadas com diferentes granulometrias. A caracterização individual de cada fração revelou que o teor de matéria inorgânica (cinzas) e outros constituintes inorgânicos indesejáveis é mais elevado nas frações de menor granulometria, pelo que a separação das referidas frações pode resultar numa biomassa de melhor qualidade. No entanto, verificou-se que estas frações com maior conteúdo de cinzas ou matéria inorgânica possuem alguma biomassa com conteúdo calorífico, pelo que deve ser ponderada a utilidade desta separação pelos utilizadores de biomassa nas centrais termoelétricas.

Palavras- chave: Biomassa Florestal Residual, Biocombustíveis Sólidos, Poder Calorífico, Elementos Maiores, Cinzas.

Abstract

The current study was developed based on the scope of the “BiomAshTech – Impactos da cinza durante a conversão termoquímica de biomassa” project and was developed in Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG).

One of the main problems related with the use of forestry biomass in thermal power plants or co-generation power plants is the quality and variability of the biomass. The biomass used in the main thermoelectric power plants in Portugal consists of residual forestry biomass, mainly resulting from harvesting or forest cleaning and also residues from the pre-treatment of wood for industrial process, namely for the production of cellulose for the paper industry, using bark and branches from trees, mainly of pine and eucalyptus.

The quality and variability of this residual forestry biomass is mainly affected by the presence of both moisture and soil and stone fragments which are incorporated during the forest collection or adhere to parts of trees more exposed to the natural environment. The presence of high quantities of water and inerts in the biomass used as fuel, not only lowers its economical value and energy recovery, but may also cause the instability of the combustion process and accumulation of ashes and stones that have to be either removed and eliminated or reutilized.

The aim of the work was to evaluate the quality of biomass consumed in thermoelectric power plant and the possibility of separation of the contaminant inorganic fractions. Thus, it was performed a detailed characterization of the biomass sampled in the feedstock supply of a thermoelectric power plants. The biomass samples were separated through screening in 3 granulometric classes and a detailed analysis was performed. The individual characterization of each fraction showed that the level of inorganic compounds increases with the decrease of granulometric, hence the separation of those fractions may result in biomass with higher quality. However, it was observed that those fractions with higher ash contents still present considerable calorific values, so the profitability of making this type of separation must be evaluated.

Keywords: Residual Forestry Biomass, Solid Biofuels, Calorific Power, Major Elements, Ashes.

Índice Geral

Agradecimentos.....	2
Resumo.....	3
Abstract	4
Índice Geral.....	5
Índice de Figuras	7
Índice de Tabelas.....	8
Abreviaturas	9
Nomenclatura	10
1. Introdução.....	11
1.1 Enquadramento do Tema.....	11
1.2 Biomassa como Biocombustível Sólido.....	12
1.2.1 Definição de Biomassa.....	12
1.2.2 Composição Química da Biomassa.....	14
1.3 Centrais Termoelétricas Dedicadas a Biomassa.....	15
1.4 Processo de Combustão de Biomassa.....	18
1.5 Poluentes Derivados da Combustão da Biomassa.....	20
1.6 Caracterização Físico-química da Biomassa e Impactos no Processo de Combustão.....	22
1.6.1 Normalização.....	22
1.6.2 Teor de Humidade	24
1.6.3 Teor de Matéria Volátil	25
1.6.4 Teor de Cinzas.....	26
1.6.5 Carbono Fixo.....	27
1.6.6 Poder Calorífico	27
1.6.7 Elementos Presentes na Biomassa e Impactos na Combustão	28
1.7 Classificação de Biocombustíveis Sólidos	32
2. Metodologia Experimental	35
2.1 Amostras de Biomassa Florestal Residual Estudadas	35

2.2	Caracterização Físico-químicas das Biomassas	36
2.2.1	Determinação do Teor de Humidade Total	36
2.2.2	Determinação do Teor de Humidade a 40°C.....	37
2.2.3	Determinação do Teor de Humidade Residual.....	37
2.2.4	Separação Granulométrica.....	38
2.2.5	Determinação da Humidade da Amostra para Análise.....	38
2.2.6	Determinação do Teor de Matéria Volátil.....	38
2.2.7	Determinação do Teor de Cinzas	39
2.2.8	Determinação das Concentrações de Carbono, Hidrogénio e Azoto.....	40
2.2.9	Determinação do Poder Calorífico Superior	40
2.2.10	Determinação do Cloro e Enxofre	41
2.2.11	Determinação da Concentração de Na, K, Al, Si, Fe, Mg, Ca e P	41
2.2.12	Conversão de Concentrações para Diferentes Bases	43
3.	Resultados e Discussão	46
3.1	Preparação das Amostras.....	46
3.1.1	Teor de Humidade Total das Amostras	46
3.1.2	Frações Granulométricas de BFR-1 e BFR-2.....	46
3.2	Caracterização Físico-química das Amostras.....	48
4.	Conclusões	67
5.	Referências	69
6.	Anexos.....	74
6.1	Anexo I – Equações gerais de conversão de bases.....	74

Índice de Figuras

Figura 1- Potência instalada em centrais a biomassa (DGEG, 2015).....	16
Figura 2- Produção mensal de energia a partir de biomassa (DGEG, 2015).....	16
Figura 3 - Amostras de biomassa originais: a) BFR-1 e b) BFR-2	47
Figura 4 - Aspeto das subamostras de BFR-1 e BFR-2.....	47
Figura 5 - Proporções das frações granulométricas das biomassas BFR-1 e BFR-2.....	48
Figura 6 - Amostras reconstituídas BFR-1m e BFR-2m e respetivas subamostras.....	49
Figura 7 - Teores em Cinza, Matéria Volátil (MV) e Carbono Fixo (CF) em base seca (bs)	51
Figura 8 - Teores em Matéria Volátil (MV) e Carbono Fixo (CF) em base seca sem cinza (bssc)	51
Figura 9 - Poderes caloríficos superior (PCS) e Inferior (PCI) em base seca (bs)	52
Figura 10 - Poderes caloríficos superior (PCS) e Inferior (PCI) em base seca sem cinza (bssc)	53
Figura 11- Variação do poder calorífico com o teor de cinzas em base seca (bs).....	53
Figura 12 - Teores de C, H e O em base seca (bs)	54
Figura 13 - Teores de C, H e O em base seca sem cinzas (bssc).....	55
Figura 14 - Teores de enxofre, cloro e azoto em base seca (bs).....	57
Figura 15 - Teores de enxofre, cloro e azoto em base seca sem cinzas (bssc)	57
Figura 16 - Teores de potássio, cálcio e silício em base seca (bs)	60
Figura 17 - Teores de potássio, cálcio e silício em base cinza	60
Figura 18 - Concentrações de magnésio, ferro e alumínio em base seca (bs).....	62
Figura 19 - Concentrações de magnésio, ferro e alumínio em base cinza.....	62
Figura 20 - Teores em sódio e fósforo na base seca (bs).....	64
Figura 21 - Teores em sódio e fósforo na base cinza	64
Figura 22 - Estimativa da composição de cinzas em termos de óxidos de BFR-1 e BFR-2 e frações granulométricas	66

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Centrais dedicadas a biomassa em Portugal (Energias Endógenas de Portugal, 2014)	17
Tabela 2 - Normas de análise dos parâmetros de qualidade de biocombustíveis sólidos.....	24
Tabela 3 - Valores guia de elementos no combustível e na cinza (adaptado de Obernberger <i>et al.</i> , 2006; Loo e Koppejan, 2008).....	31
Tabela 4 - Classificação da biomassa lenhosa (adaptado da norma ISO 17225 – 1 (2014)).....	33
Tabela 5 - Condições operatórias utilizadas em FAAS	42
Tabela 6 - Fatores de conversão de elementos para base de óxidos.....	44
Tabela 7 - Teores de humidade das amostras de biomassa tal qual	46
Tabela 8 - Equações gerais para converter os resultados analíticos de uma base para outra	74

Abreviaturas

BFR	Biomassa Florestal Residual
bh	base húmida
bs	base seca
bssc	base seca sem cinzas
ca	como analisado
CEN	Comité Europeu de Normalização
CF	Carbono Fixo
CO	Monóxido de Carbono
COVNM	Compostos Orgânicos Voláteis Não Metálicos
DGEG	Direção Geral de Energia e Geologia
EN	<i>European Standards</i>
FAAS	Espetrometria de Absorção Atômica com Chama
FC	Fator de Conversão
GEE	Gases com Efeito de Estufa
HCl	Ácido Clorídrico
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LFC	Leito Fluidizado Circulante
LFB	Leito Fluidizado Borbulhante
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
MV	Matéria Volátil
NO _x	Óxidos de Azoto
PAH	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
PCDD	Dibenzodioxinas Policlorados
PCDF	Dibenzofuranos Policlorados
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PM	Partículas
RCNS	Redução Catalítica Não Seletiva
RCS	Redução Catalítica Seletiva
SO _x	Óxidos de Enxofre

Nomenclatura

ΔH	Varição de entalpia
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
% (m/m)	Fração mássica
GWh	Gigawatt hora
KW_{th}	Kilowatt térmico
M_{ca}	Teor de humidade para análise como analisada
M_p	Teor de humidade a 40°C
M_r	Teor de humidade residual
M_T	Teor de humidade total
MW	Megawatt
MW_{th}	Megawatt térmico
t	Tonelada
MV_{ca}	Teor de matéria volátil como analisada
w_i	Concentração de cada elemento no combustível

1. Introdução

1.1 Enquadramento do Tema

O consumo de energia está a crescer rapidamente a nível mundial, levando a um aumento das concentrações de gases com efeito de estufa (GEE).

Cada vez é maior a preocupação com os impactos negativos em termos ambientais causados pela combustão dos combustíveis fósseis, nomeadamente, do carvão, do petróleo e do gás natural. Os processos de combustão geram produtos de combustão, nomeadamente, o CO₂ (dióxido de carbono), que dão origem ao aquecimento global do planeta e alterações climáticas.

Desde a implementação do Protocolo de Quioto, que estabeleceu metas de redução de emissões de GEE, muitos países, nomeadamente na União Europeia, estão a promover o uso de fontes energéticas renováveis, abrindo portas a várias tecnologias de produção de energia, como a energia eólica, solar, hídrica e à bioenergia, quer para a indústria, quer para os transportes. A influência da economia sobre a lei da procura e da oferta também tem impacto, pois os aumentos dos preços dos combustíveis fósseis levaram ao aumento do interesse pela bioenergia. Neste contexto, a biomassa como fonte de energia renovável e biocombustível pode desempenhar um papel fundamental na redução dos GEE.

O aproveitamento da biomassa para fins energéticos, além de ajudar a lidar com as preocupações sobre as mudanças climáticas, contribui também para a segurança do fornecimento de energia, para o crescimento económico e para o emprego, especialmente nas áreas rurais (European Commission, 2014).

De entre os vários tipos de biomassa, a biomassa florestal residual desempenha um papel muito importante do ponto de vista económico e ambiental. No entanto, a biomassa florestal residual é muito heterogénea e contém uma grande quantidade de detritos (solo e fragmentos de rocha) que entram nos sistemas e interferem com o processo de combustão, produção e comportamento de cinzas. Para além da acumulação de cinzas e emissão de partículas, alguns dos elementos intrínsecos ou extrínsecos à biomassa, interagem entre si podendo dar origem a problemas de incrustações, sinterização de cinzas, *slagging* e corrosão (Proforbiomed, 2013).

Deste modo, é importante conhecer as origens da biomassa e avaliar a qualidade final para utilização como combustível. Para isso, é necessário efetuar estudos de caracterização da biomassa a utilizar nos sistemas de combustão, definindo parâmetros de qualidade para prevenir por exemplo, a danificação de equipamentos e as emissões de poluentes para a atmosfera, bem como a baixa eficiência energética dos sistemas de combustão a biomassa.

1.2 Biomassa como Biocombustível Sólido

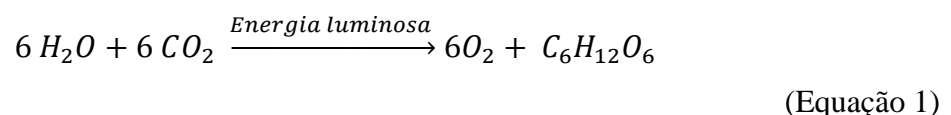
1.2.1 Definição de Biomassa

O Decreto-Lei nº 127/2013 define biomassa como os “produtos que consistem, na totalidade ou em parte, numa matéria vegetal proveniente da agricultura ou da silvicultura que pode ser utilizada como combustível para efeitos de recuperação do seu teor energético, bem como os seguintes resíduos, quando utilizados como combustível:

- i. Matéria-prima vegetal resultantes de atividades nos domínios da agricultura e da silvicultura;
- ii. Resíduos vegetais da indústria de transformação de produtos alimentares, se o calor gerado for recuperado;
- iii. Resíduos vegetais fibrosos da indústria de pasta virgem e de produção de papel, se forem co-incinerados no local de produção e se o calor gerado for recuperado;
- iv. Matérias-primas de cortiça;
- v. Resíduos de madeira, com exceção dos resíduos de madeira que possam conter compostos orgânicos halogenados ou metais pesados resultantes de tratamento com conservantes de madeira ou com revestimento, incluindo, nomeadamente, os resíduos de madeira deste tipo provenientes de resíduos de construção e demolição”.

A biomassa é formada a partir do armazenamento de energia solar pelo processo da fotossíntese. Neste processo, as plantas e os organismos autotróficos transformam a energia luminosa e sintetizam compostos orgânicos, a partir de água (H₂O) e dióxido de carbono (CO₂).

A equação química simplificada do processo da fotossíntese é:



Numa central termoeletrica quando se utiliza a energia armazenada na biomassa emitem-se CO₂, para além de outros GEE e produtos de combustão. Porém, através do processo de fotossíntese, o CO₂ resultante da produção energética volta a ser utilizado e é acumulado novamente nas plantas e outros organismos autotróficos. Assim, a utilização de biomassa como combustível tem sido considerada como um equilíbrio, com um balanço de emissões de CO₂ nulo, contribuindo para minorar o efeito de estufa e as alterações climáticas (Silvaplust, 2014). Na realidade, para que esse equilíbrio seja assegurado, é necessário que todas as emissões associadas à produção, exploração e utilização da biomassa sejam compensadas em tempo útil, numa perspetiva de sustentabilidade que se encontra em estudo (European Commission, 2014).

A biomassa desempenha um papel importante na substituição de combustíveis fósseis para produção de energia térmica ou elétrica, quer em processos de combustão dedicada, quer em processos de co-combustão. Contudo, existem desvantagens e vantagens quando se trata de usar a biomassa como combustível.

Em termos de desvantagens, a nível tecnológico a utilização de biomassa pode trazer problemas durante a combustão, nomeadamente, devido aos elevados teores de humidade, cinzas, cloro, potássio e sódio. A variabilidade da composição quando se trata de utilizar biomassa residual ou misturas de biomassa pode também ser problemática, resultando em dificuldades de operação das centrais em condições estacionárias e eficientes. A biomassa apresenta em geral uma baixa densidade energética, devido ao baixo poder calorífico e baixa densidade, comparativamente com o carvão. Para além disso a produção, a extração, o transporte e o pré-tratamento pode envolver custos elevados (CBE, 2007). Assim, a utilização deste recurso exige disponibilidade regional que deve ser assegurada e mantida, mediante compensação da exploração com uma produção contínua. A produção e a exploração da biomassa devem também levar em conta possíveis danos do solo e perda de biodiversidade (Vassilev *et al.*, 2010).

Em termos de vantagens, a biomassa é uma fonte de energia renovável, cuja energia química pode ser convertida na produção de calor, de eletricidade ou trabalho. Existe alguma competição, no entanto, uma vez que também pode ser utilizada para a produção de biocombustíveis, para transportes e produção de bioprodutos, a sua utilização contribui significativamente para a diminuição da dependência externa de combustíveis fósseis, ao mesmo tempo que contribui para o cumprimento de metas ambientais (IEA Bioenergy, 2007). Existe uma elevada disponibilidade natural deste recurso a nível nacional e a sua exploração pode contribuir para a manutenção das florestas (resíduos de biomassa da limpeza de florestas), minimizando o risco de incêndios. A exploração dedicada de biomassa pode dar origem à criação de novos espaços verdes e aproveitamento de solos de baixa qualidade, dando oportunidade de criação de novos empregos (CBE, 2007). A biomassa não só tem um considerável potencial como fonte de combustível, como também mostra um nível de custo razoável em comparação com outras energias renováveis (Demirbas, 2005). Apresenta também uma elevada reatividade como combustível devendo-se ao facto de ser um produto com altas concentrações de matéria volátil. Comparativamente com o carvão, apresenta geralmente menores teores de cinzas, carbono, enxofre e azoto, mas maiores teores de oxigénio. Pode também apresentar maiores teores de cálcio, magnésio, fósforo, potássio e cloro. Outras vantagens estão relacionadas com a mitigação de emissões poluentes (CH_4 – metano, CO_2 , NO_x – óxidos de azoto, SO_x – óxidos de enxofre) (Vassilev *et al.*, 2010).

Estima-se que o crescimento global da biomassa utilizada se situa entre 112 e 220 mil milhões de toneladas por ano (Vassilev *et al.*, 2013^a). O uso de biomassa como combustível para gerar energia

tem vindo a crescer em muitas partes do mundo, sendo que contribui atualmente entre 9% e 13% da energia mundial como calor, eletricidade e para transportes (Long, *et al.*, 2013).

Devido aos fatores mencionados, a utilização de biomassa como combustível torna-se cada vez mais atrativa, pois os níveis de emissão de poluentes são relativamente baixos na queima da biomassa, porém, quando usada em aplicações industriais com sistemas de combustão antigos, ineficientes e em condições de mau estado, podem resultar níveis de poluição elevados. É, portanto, importante que se incentive os industriais à adoção de equipamentos eficientes e métodos operacionais adequados que lhes permitam tirar o melhor rendimento da biomassa como combustível, minimizando também as emissões poluentes (Quaak *et al.*, 1999). Todavia, mesmo nas melhores condições, a eficiência dos biocombustíveis sólidos nas centrais termoeletricas convencionais situa-se abaixo dos 35% (AIMMP e CELPA, 2004).

1.2.2 Composição Química da Biomassa

O estudo da composição química da biomassa é fundamental para caracterizar as suas propriedades para utilização como combustível, bem como selecionar as tecnologias de combustão mais adequadas e prever eventuais problemas operacionais e ambientais relacionados com a sua combustão.

Do ponto de vista estrutural, os componentes da biomassa incluem a celulose, hemicelulose, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas e outros compostos (Khan *et al.*, 2009).

A biomassa é composta por matéria orgânica e matéria inorgânica. A primeira classificação está relacionada com compostos que contêm carbono (C), oxigénio (O), hidrogénio (H), azoto (N), enxofre (S) e o fósforo (P). A segunda classificação relaciona-se com a matéria de origem mineral ou inorgânica, incluindo elementos metálicos, por exemplo, sódio (Na), alumínio (Al), ferro (Fe), cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg), silício (Si), entre outros, sob várias formas como fosfatos, carbonatos, silicatos, sulfatos, nitratos, cloretos, etc (Vassilev *et al.*, 2010).

Vassilev *et al.* (2013) referem que existe uma grande variabilidade na composição química da biomassa e na composição da cinza devido a variações de humidade, rendimento das cinzas e percentagens muito diferentes de matéria inorgânica na biomassa. Na biomassa, os elementos mais comuns são C, O, H, N, Ca, K, Si, Al, S, Fe, P, Cl (cloro), Na, e Mn (manganês). A biomassa vegetal é enriquecida principalmente em Mn, K, P, Cl, Ca, Mg, Na e O; levemente enriquecida em H; pobre em cinzas e Al, C, Fe, N, S, Si e Ti (titânio), relativamente aos carvões.

Também outros investigadores (Friedl *et al.*, 2005; Vassilev *et al.*, 2010) revelaram que a biomassa apresenta uma composição muito variável, no que diz respeito aos constituintes inorgânicos. É necessário perceber que a constituição da biomassa e a complexidade da sua composição varia com diversos fatores: o tipo de biomassa; as partes da planta; as condições a que está sujeita (clima, tipo de solo, nutrientes, água, pH, local geográfico, zona poluída), estado de desenvolvimento da biomassa;

técnicas de recolha e incorporação de produtos estranhos (lixo, solo); condições de transporte e armazenamento da biomassa; estação do ano em que é recolhida; uso de fertilizantes e pesticidas que influenciam alguns elementos (Cl, K, N, P e S); mistura de diferentes tipos de biomassa (*blending*).

A composição química varia em diferentes tipos e partes de biomassa. Por exemplo, uma casca de árvore pode apresentar um conteúdo mais elevado de cinzas, Al e Si do que a madeira limpa. Na madeira encontram-se geralmente menores proporções de cinzas e Cl, K, N, S, Si e o Ca podem surgir em maior quantidade. A biomassa agrícola contém maiores teores de cinzas, ou seja, os elementos que formam cinzas existem em maior quantidade do que numa biomassa florestal. As palhas e a vegetação herbácea apresentam geralmente maiores concentrações de Cl, K, N, Na, S e Si do que a madeira. Em pequenos ramos ou folhas de árvores, o conteúdo em cinzas e humidade é elevado, podendo possuir elementos em maior quantidade, como o Cl, K, Mg, N, P, S e Na, em comparação com a madeira (Vassilev *et al.* 2010).

Ainda segundo Vassilev *et al.* (2010), de acordo com as concentrações dos elementos na biomassa, estes podem ser classificados em elementos principais, menores e vestigiais. Os elementos principais referem-se aos elementos químicos C, O, H, N, Ca e K cuja concentração é superior a 1%; os elementos menores referem-se a Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl e Na, variando a sua concentração entre 0,1% e 1%; e os elementos vestigiais que incluem o Mn e o Ti, sendo a sua concentração inferior a 0,1%.

1.3 Centrais Termoelétricas Dedicadas a Biomassa

Segundo o Decreto-Lei nº 5/2011, consideram-se centrais dedicadas a biomassa florestal as centrais construídas na sequência dos concursos públicos lançados em 2006 pela Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG), ou outras centrais, que ainda não se encontrem em exploração, mas que já tenham autorização de instalação atribuída para utilização de combustível a biomassa florestal residual.

Relativamente aos concursos públicos, o objetivo era atingir 250 MW de centrais dedicadas a biomassa florestal, mediante a instalação de 22 novas centrais para conseguir alcançar a potência referida (Ferreira *et al.*, 2009; Grupo de trabalho de biomassa, 2013).

A potência instalada de centrais a biomassa desde 2006 até janeiro de 2015, pode verificar-se na Figura 1. Segundo as últimas estatísticas realizadas na DGEG (2015), em janeiro de 2015, a potência instalada em Portugal para biomassa, com e sem cogeração, era de 564 MW, incluindo a utilização de resíduos vegetais, florestais e licores negros da pasta de papel.

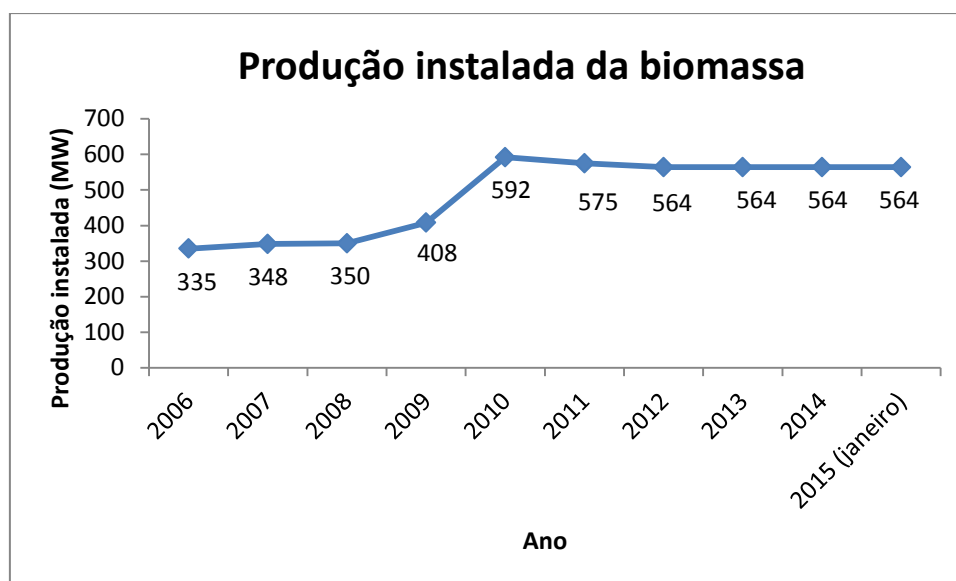


Figura 1- Potência instalada em centrais a biomassa (DGEG, 2015)

As últimas estimativas realizadas pela DGEG (2015) indicam que em Portugal a produção mensal de energia, com e sem cogeração, incluindo os resíduos vegetais, florestais e licores negros, em janeiro de 2015, foi de cerca de 202 GWh, como se pode verificar na Figura 2.

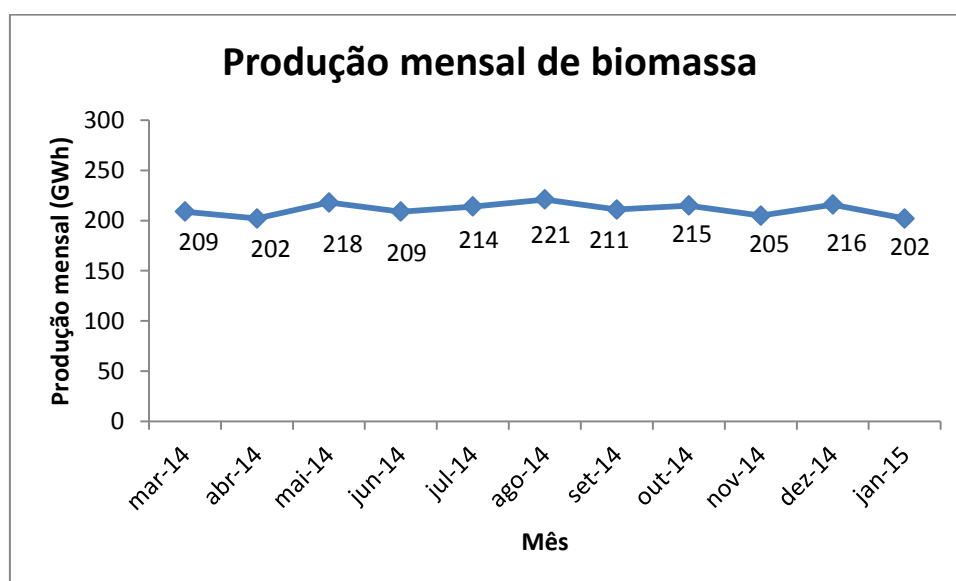


Figura 2- Produção mensal de energia a partir de biomassa (DGEG, 2015)

Atualmente, em Portugal existe um conjunto de instalações industriais de cogeração e termoelétricas que utilizam biomassa como combustível, sendo que grande parte delas utiliza a tecnologia de leito fluidizado. Na Tabela 1 estão identificadas as centrais dedicadas a biomassa existentes em Portugal (2015).

Tabela 1 - Centrais dedicadas a biomassa em Portugal (Energias Endógenas de Portugal, 2014)

Distrito	Central	Potência Instalada (MW)	Ano de entrada em funcionamento	Tipo de Tecnologia
Viana do Castelo	Cogeração EUROPA&C Energia Viana	38,8	2002	
	Cogeração Amorim	1,1	2004	-
Aveiro	Cogeração de Cacia	35,1	2005	Leito fluidizado
	Termoelétrica de Cacia	12,5	2009	Leito fluidizado
	Termoelétrica Terras de Santa Maria	10	2008	Grelha
	Cogeração SIAF	4	1996	-
Viseu	COSTA IBÉRICA	0,3	2011	-
	Termoelétrica de Belmonte	2	2010	-
	Termoelétrica de Mortágua	9	1999	Grelha
	Cogeração Celtejo	30	1992	-
Castelo Branco	Termoelétrica Centroliva	6	1998	-
	Termoelétrica da PALSER	3	2010	-
	Termoelétrica de Rodão	13	2007	Leito fluidizado
	Cogeração Celbi	70	1987	-
Coimbra	Cogeração da Figueira da Foz (Lavos)	95	2004	Leito fluidizado
	Termoelétrica da Figueira da Foz	34,3	2009	Leito fluidizado
	Cogeração Caima	9	2001	-
Santarém	Termoelétrica de Constância	13,7	2009	Leito fluidizado
	Cogeração de Setúbal	53,9	2004	Leito fluidizado
Setúbal	Termoelétrica de Setúbal	12,5	2009	Leito fluidizado
TOTAL		453,2		

A tecnologia de combustão de biomassa para produção de energia térmica e de energia elétrica ou ambas, pode ser utilizada desde a pequena escala, como por exemplo, para aquecimento doméstico (produzindo alguns kW_{th}) até instalações de grande escala (produzindo mais de 200 MW_{th}) (Tarelho *et al.*, 2013).

A seleção da tecnologia de combustão de biomassa é determinada, principalmente, pelas características do combustível, legislação ambiental, local, os custos e o desempenho dos equipamentos necessários, a sua disponibilidade e, ainda, a energia pretendida para a produção (calor, eletricidade) (Loo e Koppejan, 2008). Cada tecnologia de combustão deve ser projetada para as condições apropriadas de cada tipo de biomassa, dependendo da sua morfologia, do teor de humidade e dos tipos de contaminantes inorgânicos (Quaak *et al.*, 1999).

A combustão de biomassa em leito fluidizado é reconhecida como a mais apropriada devido às inerentes características, como a aceitação do combustível com teor de cinzas até 50%, a aceitação do combustível com teor de humidade até 60% e a flexibilidade relativamente à variabilidade das propriedades do combustível, tamanho e forma (Quaak *et al.*, 1999; Tarelho *et al.*, 2013^a), como também a elevada eficiência e a baixa emissão de poluentes (Vamvuka *et al.*, 2009). Não obstante, é ideal efetuar algum pré-tratamento da biomassa para a tornar o mais homogênea possível, facilitando assim o transporte, a mistura ar/combustível e alimentação (Quaak *et al.*, 1999).

Nos sistemas de leito fluidizado, existe uma câmara de combustão vertical, tendo na base um leito de material inerte. Este inerte pode ser areia, dolomite ou calcário e atua como meio de transferência de calor. Através de ventiladores, é injetado ar primário na câmara de combustão, no sentido ascendente, através de uma placa de fundo perfurada. Este ar primário fluidifica a areia, obtendo-se um leito com as características de um fluido, onde se adiciona o combustível. Uma parte do combustível é queimada no leito e outra parte é queimada em suspensão, acima do leito, onde geralmente é adicionado ar secundário (Quaak *et al.*, 1999). Neste tipo de sistemas, em boas condições de operação, dá-se uma combustão completa com baixo excesso de ar, uma vez que a mistura entre o ar e o combustível é muito eficiente, o que significa que se reduz a existência de material inqueimado (Quaak *et al.*, 1999).

Dependendo da velocidade de fluidização, podem distinguir-se dois tipos de leito fluidizado: o leito fluidizado borbulhante (LFB) e o leito fluidizado circulante (LFC) (Koornneef *et al.*, 2007). Tarelho *et al.* (2013) refere que em Portugal o sistema mais usado em sistemas de combustão de biomassa é o LFB. Koornneef *et al.* (2007) refere também que o sistema de LFB é mais adequado para a biomassa, devido à variação dos teores de humidade que, juntamente com uma baixa velocidade de fluidização e elevado tempo de residência das partículas inertes, alcançam as condições apropriadas para a combustão de biomassa. Obernberger (1998) refere outra vantagem dos sistemas LFB que está relacionada com a sua flexibilidade em relação ao tamanho das partículas.

1.4 Processo de Combustão de Biomassa

A combustão de biomassa contribui com mais de 97% para a bioenergia a nível global (Demirbas, 2005; Zhang *et al.*, 2010). É um processo onde estão envolvidas altas temperaturas e várias reações químicas (Quaak *et al.*, 1999).

De forma resumida, o processo de combustão de biomassa pode ser dividido em várias etapas: secagem, desvolatilização, combustão dos voláteis e combustão do resíduo carbonoso. A importância de cada fase pode variar, dependendo da tecnologia de combustão implementada, do tipo de combustível (composição e propriedades físico-químicas) e das condições do processo de combustão (temperatura e razão de excesso de ar) (Khan *et al.*, 2009; Loo e Koppejan, 2008).

- *Aquecimento e secagem da partícula:* a partícula do combustível é introduzida no sistema e recebe calor na qual é aquecida a uma temperatura inferior a 100 °C (Energias Renováveis, 2009). O processo de secagem envolve a evaporação da água contida na biomassa e inicia-se quando a partícula da biomassa atinge os 100 °C. Esta liberta-se e passa para o estado gasoso. O aquecimento e a secagem da partícula são processos endotérmicos (onde $\Delta H > 0$) que dependem da temperatura dos gases envolventes, assim como da dimensão e da humidade das partículas (Teixeira, 2012). O teor de humidade de uma biomassa varia com o tipo de armazenamento ou o tipo de biomassa. Para ser capaz de sustentar a combustão, é necessário a secagem do combustível antes da combustão, pois se o teor de humidade da biomassa for superior a 60%, muito dificilmente ocorre combustão (Loo e Koppejan, 2008).
- *Desvolatilização:* esta fase inicia-se a cerca de 150 °C, onde ocorre a libertação da matéria volátil de origem orgânica presente na partícula. Entre cerca de 200 °C e 400 °C existe uma perda muito rápida de massa inicial da partícula devido ao elevado teor de matéria volátil (Teixeira, 2012), referindo Hupa (2012) que para uma grande parte das biomassas, 70% a 90% da matéria é libertada como gás durante esta fase.
Os produtos que se formam são principalmente H₂O, CO₂, CO, H₂, hidrocarbonetos (C_xH_y) gasosos e compostos líquidos de alcatrão que são oxidados posteriormente. O ambiente oxidante e a elevada temperatura dão origem à ignição dos voláteis e à sua queima (Jenkins *et al.*, 1998). Após atingir os 230 °C, o processo torna-se exotérmico (onde $\Delta H < 0$) devido à libertação de calor (Energias Renováveis, 2009).
- *Combustão dos voláteis:* na presença de oxigénio, ocorre a combustão da matéria volátil libertada, que emite radiação e calor, formando uma chama visível em redor das partículas (Energias Renováveis, 2009). Nesta etapa, além da libertação de compostos gasosos da combustão da matéria orgânica, pode ocorrer também a libertação para a fase gasosa de alguns elementos inorgânicos mais reativos, nomeadamente, os elementos alcalinos (Teixeira, 2012).
- *Combustão do resíduo carbonoso:* Após o processo de volatilização, forma-se o chamado resíduo carbonoso. A queima do resíduo carbonoso, para formar CO₂ na presença de oxigénio suficiente e a temperaturas elevadas, é conhecido como combustão incandescente (Demirbas, 2005). O resíduo carbonoso tem na sua composição, essencialmente, carbono fixo e cinzas,

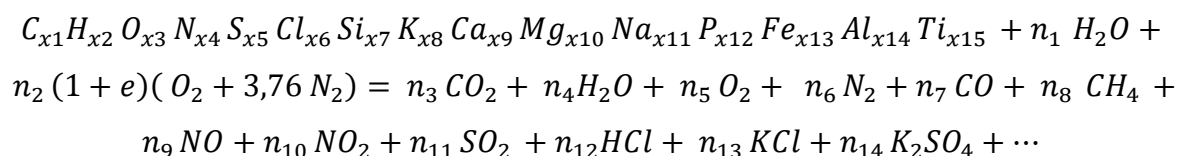
com pequenas quantidades de H, O, N e S (Laurendeau, 1978). Na fase da combustão do resíduo carbonoso, a temperatura da partícula em sistemas de leito fluidizado pode alcançar 850-1000 °C (Hupa, 2012). Nesta fase, se o oxigênio disponível for suficiente dá-se a oxidação completa do combustível, representando o fim da reação.

Os tempos de secagem, a desvolatilização e a combustão dos voláteis e do resíduo carbonoso dependem do grau de humidade, matéria volátil, tamanho partícula, temperatura e o grau de mistura com o ar de combustão ou O₂ (Loo e Koppejan, 2008). Um processo de combustão pode ser descrito por uma reação química global expressa numa forma simplificada (Loo e Koppejan, 2008):



(Equação 2)

Os reagentes da equação são o combustível, que neste caso é a biomassa, e o comburente, normalmente o ar ou o O₂. Durante a reação de combustão, a combinação dos átomos dos reagentes, dá origem a diversos produtos. A reação global do processo de combustão de biomassa é descrita de forma empírica através da equação 3 (Jenkins *et al.*, 1998):



(Equação 3)

No primeiro termo estão representados alguns dos elementos químicos incluídos na estrutura da biomassa. O segundo termo expressa a humidade do combustível (que é bastante variável). O terceiro termo representa o ar, de forma simplificada, sendo o valor 3,76 correspondente à proporção de 79%, de N₂ para 21% do ar. O quarto termo representa os principais produtos de combustão incluindo os poluentes atmosféricos. Os índices x_1 a x_{15} representam a proporção em moles de cada elemento que constitui a biomassa. Os coeficientes n representam a proporção dos produtos formados no processo de combustão.

1.5 Poluentes Derivados da Combustão da Biomassa

Os principais produtos de combustão da biomassa são H₂O e CO₂, a que acresce o N₂ do ar de combustão e o excesso de O₂ (dependentes de excesso de ar – e – da equação 3). No entanto, podem também ser formados outros compostos, como identificado na equação 3, dependendo da constituição do combustível e das condições utilizadas. Alguns destes compostos são poluentes atmosféricos e contribuem para o efeito de estufa, chuvas ácidas e outros efeitos poluentes. Para além dos compostos

identificados, as espécies inorgânicas presentes na biomassa podem formar cinzas que são acumuladas no sistema ou são emitidas como partículas volantes.

As impurezas presentes na biomassa mais preocupantes são o N, S, Cl, Na e K, que originam emissões de poluentes durante a combustão. Dependendo das condições de combustão, o N ligado ao combustível pode ser oxidado para NO e NO₂ (formando NO_x) ou N₂, embora o NO_x também possa ser formado a partir do N₂ do ar de combustão se as temperaturas e o excesso de ar forem elevados. O S presente no combustível pode formar óxidos de enxofre (SO₂ ou SO₃). O Cl pode ser emitido como ácido clorídrico (HCl) mas também pode contribuir para a formação de dibenzodioxinas e dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDF). Os metais alcalinos (Na e K) e os metais alcalino-terrosos (Ca e Mg) podem reagir com o Cl ou o S dando origem à formação de depósitos ou aerossóis contendo cloretos e sulfatos. Outros poluentes são resultantes da combustão incompleta, como CO (monóxido de carbono), CH₄, COVNM (compostos orgânicos voláteis, não metálicos), PAH (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), partículas (PM), NH₃ (amônia), O₃ (ozono) e alguns metais pesados sob a forma de aerossóis ou partículas. Muitos destes poluentes, são resultado de temperaturas muito baixas na combustão ou operação incorreta dos sistemas de combustão (Glarborg, 2007; Williams *et al.*, 2012; Loo e Koppejan, 2008). Alguns destes poluentes estão sujeitos a regulamentação, com valores limite de emissão estabelecidos no Decreto-Lei nº 102/2010.

Alguns poluentes são libertados em diferentes etapas do processo de combustão, pelo que é possível ajustar condições operacionais para otimizar o processo de combustão de biomassa e minimizar a produção de poluentes indesejados. No entanto, é necessário um controlo muito eficiente das condições de combustão para evitar emissões de poluentes. Por exemplo, no que toca à utilização de temperaturas inferiores a 800 °C, pode ocorrer uma combustão incompleta emitindo C_xH_y, incluindo alcatrões. Se a humidade do combustível for superior a 50% e o ar de combustão não for pré-aquecido, podem ocorrer problemas de estabilidade de temperaturas de combustão e más condições de queima. O tamanho das partículas de combustível influencia também a eficiência da combustão, uma vez que é essencial existir uma boa mistura entre o combustível e o ar de combustão. Os tempos de residência do combustível e dos gases de combustão na zona de combustão são também importantes, devendo ser superiores a 1,5 segundos (Quaak *et al.*, 1999).

Os óxidos de azoto formados a partir do N₂ do ar de combustão ocorrem a temperaturas superiores a 1400 °C, no entanto, em sistemas de combustão de biomassa as temperaturas variam geralmente entre os 900 °C e os 1200 °C, o que significa que os sistemas a biomassa produzem pequenas quantidades de NO_x derivado do N₂ do ar. Uma vez que a produção de NO_x também é sensível às condições de excesso de ar, também é possível atuar na repartição do ar de combustão para minimizar a produção de NO_x (Quaak *et al.*, 1999).

Algumas medidas para a redução das emissões poluentes passam pela instalação de sistemas de tratamento de gases de combustão para remoção de NO_x, SO_x e HCl. Os sistemas mais comuns para

remoção de poeiras são filtros de mangas, precipitadores eletrostáticos, lavadores e separadores mecânicos, tais como (multi) ciclones (Quaak *et al.*, 1999).

1.6 Caracterização Físico-química da Biomassa e Impactos no Processo de Combustão

1.6.1 Normalização

Contextualizando, até ao ano 2000, uma grande parte dos países europeus não dispunha de normas específicas para biomassa enquanto biocombustível sólido, à exceção da Áustria, Suécia e Alemanha. Dada a diversidade da origem dos biocombustíveis sólidos e as suas diferentes características, surgiu a necessidade de normalizar as características dos biocombustíveis sólidos derivados de biomassa, definindo também parâmetros de qualidade. Desta forma, a partir de 2000, a Comissão Europeia mandou o Comité Europeu de Normalização (CEN) para preparar normas para biocombustíveis sólidos. O CEN criou o Comité Técnico 335 (TC 335) dedicado a biocombustíveis sólidos, o qual criou um conjunto de especificações técnicas (TS), que definem a terminologia, definições, especificações, métodos de amostragem, preparação de amostras, métodos de análise e garantia de qualidade, a utilizar para caracterizar os biocombustíveis derivados de biomassa. Posteriormente, as especificações técnicas, CEN/TS, foram revistas e convertidas em *European Standards* (EN). Atualmente, a *International Organization for Standardization* (ISO) em cooperação com o CEN e outras organizações, encontra-se a desenvolver normas ISO para caracterização de biocombustíveis sólidos, através de comités técnicos (BEC, 2011; Mendes, 2011). Recentemente (Maio de 2014), a CEN/TC 335 – *Biomass Standards* foi alterada para ISO/TC 238 – *Solid Biofuels*.

A normalização dos biocombustíveis sólidos é importante na medida em que dá garantias ao produtor e ao consumidor de biocombustíveis sólidos, nomeadamente nos seguintes aspetos (BEC, 2011; Mendes, 2011):

- Garantia de qualidade do combustível para os produtores de energia;
Se o combustível for adequado para a aplicação pretendida e cumprir as especificações, não pode haver alegações contra o produtor do combustível;
- Racionalização dos critérios de *design* das centrais de combustão;
Permite adequar o *design* de caldeiras em função das características conhecidas dos diferentes combustíveis ou selecionar os tipos de biomassa a utilizar em função das características das caldeiras;
- Informação detalhada acerca da qualidade e da composição do combustível utilizado;
- Possibilidade de controlo da contaminação do biocombustível, permitindo o controlo das emissões (exemplo: metais pesados, HCl, etc);

- Garantia de que o cliente sabe o que está a pagar pelo produto que recebe;

Se o cliente conhecer antecipadamente as propriedades dos combustíveis pode escolher quais os que se adequam para que o seu equipamento funcione em boas condições, minimizando os custos em função da qualidade necessária;
- Antecipação de eventuais problemas que possam advir da utilização de determinados tipos de biomassa;

Atualmente, alguns fabricantes de caldeiras indicam qual o tipo de biomassa que pode ser utilizado e só nessas condições dão garantias aos equipamentos. A utilização de biocombustíveis sólidos com propriedades diversas podem comprometer o funcionamento das caldeiras e invalidar a garantia dos fabricantes.

Cada tipo de biomassa exhibe propriedades específicas que podem influenciar o desempenho como combustível nos sistemas de combustão. Sendo assim, as características da biomassa podem determinar as tecnologias de conversão termoquímica e as condições operacionais a utilizar para obtenção de boas condições de combustão e bom desempenho em termos de eficiência energética e impactos ambientais, justificando a necessidade de se efetuar uma caracterização exaustiva dos diversos parâmetros, de acordo com as normas aplicáveis.

A caracterização dos biocombustíveis sólidos obtidos a partir da biomassa consiste na análise imediata, análise elementar, análise aos elementos maiores e menores e análise térmica (Azevedo, 2013):

- i) Análise imediata: corresponde à quantificação das percentagens mássicas de humidade, de matéria volátil, de cinzas e do carbono fixo;
- ii) Análise elementar: consiste na identificação da concentração de cada elemento que constitui o combustível, nomeadamente de carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto, enxofre e cloro;
- iii) Análise dos elementos maiores: consiste na quantificação de elementos inorgânicos presentes no combustível que originam a formação de cinzas, nomeadamente Ca, Mg, Si, K, Na, Fe, Al e P;
- iv) Análise dos elementos menores: consiste na quantificação de elementos presentes no combustível em menor quantidade e que podem ter impacto ao nível da formação de cinzas poluentes, nomeadamente, Cd (cádmio), Cr (crómio), Pb (chumbo), Zn (zinco), Mn, Ni (níquel), Hg (mercúrio);
- v) Análise térmica: consiste na determinação do poder calorífico.

As características mais relevantes relacionadas com a conversão da biomassa e cuja avaliação é mais importante são o teor de humidade, o teor de matéria volátil, o teor em cinzas, o poder calorífico, o carbono fixo, a composição elementar e os elementos maiores. Na Tabela 2 apresentam-se as normas europeias (EN) utilizadas para a determinação de cada parâmetro.

Tabela 2 - Normas de análise dos parâmetros de qualidade de biocombustíveis sólidos

Análise	Parâmetro	Normas
Imediata	Teor de humidade	EN 14774-3 (2009)
	Teor de matéria volátil	EN 15148 (2009)
	Teor de cinzas	EN 14775 (2009)
	Carbono fixo	(Por cálculo – parágrafo 1.6.5)
Elementar	Teor de carbono	EN 15104 (2011)
	Teor de oxigénio	(Por cálculo – parágrafo 2.2.12.2)
	Teor de hidrogénio	EN 15104 (2011)
	Teor de azoto	EN 15104 (2011)
	Teor de cloro	EN 15289 (2011)
	Teor de enxofre	EN 15289 (2011)
Elementos maiores	Ca, Mg, Si, K, Na, Fe, Al e P	EN 15290 (2011)
Térmica	Poder calorífico	EN 14918 (2009)

As propriedades da biomassa podem ser expressas em várias bases. Habitualmente, os parâmetros vêm expressos nas seguintes bases de análise: ca - “como analisado” (*ad - as analysed*), bh - “base húmida” (*wb - wet base*), bs - “base seca” (*db - dry base*) e bssc - “base seca sem cinzas” (*daf - dry ash free base*). Quando não é referida a base deve presumir-se que se trata de base seca. Para unidades de composição é vulgar utilizar-se %, que significa fração mássica m/m, podendo também usar-se mg/kg.

1.6.2 Teor de Humidade

O teor de humidade da biomassa corresponde à quantidade de água presente na biomassa, podendo ser muito elevado em biomassas frescas, expostas ao ar e bastante mais baixo em biomassas processadas como pellets e briquetes. O teor de humidade da biomassa pode variar numa ampla gama de 3-63% (bh) (Vassilev *et al.*, 2010). Este parâmetro é muito importante, uma vez que pode variar substancialmente consoante o tipo de biomassa e o nível de secagem. Por exemplo, os resíduos de cereais podem possuir baixos teores de humidade, enquanto que nos resíduos florestais os teores de humidade podem ascender a 70% (bh) (Quaak *et al.*, 1999; Mendes, 2011).

Altos teores de humidade afetam substancialmente o processo de combustão, nomeadamente o passo de ignição do combustível, exigindo tempos de residência mais longos para que ocorra a secagem antes do processo de desvolatilização. Afetam também a estabilidade do processo de combustão e reduzem as temperaturas de combustão, impedindo uma combustão eficiente e produzindo produtos de combustão incompleta (Demirbas, 2004). Dado que a humidade afeta o conteúdo calorífico dos combustíveis, para altos teores de humidade torna-se necessário utilizar maiores quantidades de combustível para atingir uma determinada potência da instalação, o que leva à produção de maiores quantidades de gases de combustão, implicando a necessidade de utilização de equipamentos com maiores dimensões (Khan *et al.*, 2009). Outro problema relacionado com a existência de valores elevados de humidade, prende-se com a estabilidade da biomassa durante o transporte e armazenamento, uma vez que pode ocorrer o crescimento de fungos e degradação da biomassa (Mendes, 2011; Quaak *et al.*, 1999). A utilização de biomassa como biocombustível sólido exige assim o conhecimento dos níveis de humidade, sendo fundamental reduzir a humidade mediante secagem para uma utilização segura e eficiente.

1.6.3 Teor de Matéria Volátil

A matéria volátil refere-se à fração que é libertada quando a biomassa é aquecida a uma temperatura elevada, que simula as condições existentes no processo de combustão. O aquecimento da biomassa leva à libertação de constituintes da biomassa sob a forma gasosa que é constituída por hidrocarbonetos leves, CO, CO₂, H₂ e H₂O (Khan *et al.*, 2009). Segundo Vassilev *et al.* (2010) a matéria volátil das biomassas pode variar entre 48-86% (bs).

O teor de matéria volátil da biomassa contribui tipicamente com cerca de 70% para o processo de combustão (Williams *et al.*, 2012) e afeta, em particular, a estabilidade da chama, a formação de poluentes e a eficiência global da combustão (Azevedo, 2013). Como resultado da elevada quantidade de matéria volátil, a biomassa apresenta uma elevada reatividade que influencia o processo de combustão, na medida em que uma parte do combustível de biomassa é vaporizado antes de ocorrerem as reações de combustão em fase gasosa (Azevedo, 2013; Loo e Koppejan, 2008).

A quantidade de combustível volatilizado resulta principalmente de combinações no processo de desvolatilização, aumentando com o aumento da razão entre o hidrogénio e o carbono, em menor grau, com o aumento da proporção de oxigénio e carbono. Nesta fase, a biomassa pode reduzir a sua massa até 90%. Durante esta fase, a libertação da matéria volátil é rápida e torna-se necessária para que sejam garantidas temperaturas elevadas a fim de se conseguir a combustão completa com alta eficiência e baixas emissões de poluentes. Neste sentido, tem de se garantir as condições de operação adequadas, nomeadamente de temperatura e fornecimento de O₂, bem como um *design* adequado do equipamento (Khan *et al.*, 2009).

1.6.4 Teor de Cinzas

A cinza é o resíduo inorgânico que é obtido por combustão completa do combustível em condições controladas em laboratório. O teor de cinza de um combustível dá indicação sobre a fração não combustível da biomassa que pode originar depósitos de cinza nos sistemas (Khan *et al.*, 2009). Os elementos que dão origem às cinzas podem ser inerentes à biomassa, ligados às estruturas contendo carbono, ou podem ser introduzidos no combustível como fragmentos minerais do ambiente externo, durante a colheita com recurso ao uso de maquinarias (Loo e Koppejan, 2008).

As cinzas são assim um parâmetro importante nas análises de biomassa porque dão indicação sobre o conteúdo de matéria inorgânica que dará origem à formação de cinzas nos sistemas de combustão e fornecem também indicação sobre a possível existência de contaminação da biomassa (Vassilev *et al.*, 2010).

Os principais elementos inerentes à biomassa que formam a matriz das cinzas são o Ca, Si, Mg, K, Na, Al, Fe e P. No processo de combustão, o combustível é oxidado formando-se óxidos destes elementos CaO, SiO₂, MgO, K₂O, Na₂O, Al₂O₃, Fe₂O₃ e P₂O₅ (Vassilev *et al.*, 2010). Alguns destes óxidos podem combinar-se formando compostos mais complexos que podem causar problemas em alguns equipamentos de combustão de biomassa (Proforbiomed, 2011).

De acordo com Vassilev *et al.* (2010), o teor de cinzas de várias biomassas varia entre 0,1-46% (bs), por exemplo, em madeira limpa o valor de cinzas representa menos de 0,5% (bs), em diversas biomassas de origem agrícola varia normalmente de 5%-10% (bs), podendo atingir 30-40% (bs) em cascas de arroz.

O teor de cinzas na biomassa e a sua composição química é de extrema importância, na medida em que sob elevadas temperaturas de combustão, podem apresentar um comportamento problemático, nomeadamente devido à formação de depósitos que afetam os equipamentos (Quaak *et al.*, 1999). Embora, existam alguns equipamentos de combustão que são especialmente projetados para poderem queimar combustíveis com altos teores de cinzas (BEC, 2011). Neste sentido, a queima de biomassa com consideráveis teores de cinzas deve exigir a instalação de sistemas eficientes de remoção de poeiras dos gases de combustão por forma a reduzir as emissões de partículas (Khan *et al.*, 2009).

Jenkins *et al.* (1998) refere a existência de uma relação entre o poder calorífico e o conteúdo de cinzas dos combustíveis: o aumento de 1% na concentração de cinzas diminui o valor do conteúdo calorífico em 0,2 MJ kg⁻¹.

A análise da constituição das cinzas que contem essencialmente elementos maioritários, também é importante, podendo dar indicação sobre a existência de contaminação do combustível com areia ou solo (EN 15290: 2011). Para além disso, a biomassa também é suscetível de contaminação com metais pesados (por exemplo, Zn, Cd, Pb, Cu, etc.) provenientes da deposição atmosférica ou da utilização de tintas e produtos de conservação de madeiras. Uma parte dos metais pesados pode concentrar-se

preferencialmente em cinzas volantes, as quais podem serem removidos com equipamentos de despoeiramento eficientes ou podem escapar para a atmosfera sob a forma de partículas de muito pequena dimensão ou aerossóis (Khan *et al.*, 2009; Obernberger, 1998; Obernberger *et al.*, 2006).

Devido aos problemas relacionados com elevados teores de cinzas num combustível no processo de combustão, nomeadamente, a formação de aglomerados de cinzas e depósitos, emissão de aerossóis e despesas com a gestão de cinzas (Loo e Koppejan, 2008), é mais adequado utilizar combustíveis com baixos teores de cinzas em processos de combustão.

1.6.5 Carbono Fixo

O carbono fixo corresponde à fração residual de um combustível sólido, descontando o teor de matéria volátil e de cinzas. Vassilev *et al.* (2010) refere que o carbono fixo em biomassas varia num intervalo de 1%-38% (bs). O carbono fixo, considerando base seca, é calculado com recurso à equação 4:

$$CF = 100 - (MV + Cinza)$$

(Equação 4)

1.6.6 Poder Calorífico

O poder calorífico é uma forma de expressar a energia interna contida num combustível. Esta energia do combustível corresponde ao potencial de aquecimento do combustível expresso em energia (J) por cada unidade de massa de combustível (kg). O poder calorífico pode assim ser expresso em J/kg ou MJ/kg ou noutras unidades equivalentes.

Podem definir-se dois tipos de poder calorífico: o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI). O primeiro, PCS, representa o total de energia libertada, que inclui o calor da oxidação exotérmica do combustível e o calor latente do vapor de água que se obtém na combustão de um combustível num vaso fechado (isto é a volume constante) quando a água produzida (da humidade do combustível) se obtém no estado líquido, porque ocorre o processo condensação da água devido ao aumento de pressão no vaso fechado. O segundo, PCI, representa a energia que é obtida na combustão do combustível, considerando que a água se mantém no estado gasoso (identicamente ao que ocorre em sistemas de combustão em que o gás expande e a pressão se mantém constante). Em alguns documentos o PCS vem referido como q_v e o PCI como q_p .

O poder calorífico é sempre positivo, sendo que quanto mais alto for o valor, maior será a energia que se pode aproveitar. A energia libertada na combustão é maior quando se obtém água no estado líquido nos produtos da combustão do que quando se tem vapor de água, logo o PCS é sempre maior ou igual ao PCI (Azevedo, 2013; Friedl *et al.*, 2005; Quaak *et al.*, 1999). Para biomassa, o PCS varia geralmente entre 18 e 22 MJ/kg (bs) (Loo e Koppejan, 2008).

O poder calorífico, considerando a base seca, varia com o teor de cinzas da amostra, sendo que quanto maior for a percentagem de cinzas do combustível, menor será o poder calorífico (Mendes, 2011).

A biomassa apresenta menores valores de poder calorífico que o carvão, devido sobretudo ao mais baixo teor de carbono e mais elevado teor de oxigênio. Obernberger *et al.* (2006) afirma que o conteúdo de C e H contribui para o aumento do PCS e o conteúdo de O contribui para a sua diminuição, e o elemento H influencia o PCI, devido à formação de água. Para uma biomassa que contenha cerca de 87% de humidade o PCI será zero. Na prática, para se conseguir queimar um combustível e extrair a energia, o teor máximo admissível de humidade deve ser inferior a 55% (Quaak *et al.*, 1999).

1.6.7 Elementos Presentes na Biomassa e Impactos na Combustão

Os elementos C, H e O são considerados os principais elementos de qualquer biocombustível sólido. Quanto ao C e H, têm influência direta sobre o poder calorífico. Durante a combustão, o C e o H são oxidados por meio de reações exotérmicas formando CO_2 e H_2O e libertando o conteúdo energético (Mendes, 2011, Obernberger *et al.*, 2006). De acordo com Khan *et al.* (2009) e Jenkins *et al.* (1998), os valores típicos, em base seca (bs), para o C são de 30-60%, para o H de 5-6% e para O de 30-45%. Por outro lado, Vassilev *et al.*, (2010) consideraram para os mesmos elementos os seguintes intervalos: C de 42-71%, H de 3-11% e O de 16-49%, expresso em base seca sem cinzas (bssc).

É também importante avaliar o teor de cinzas e a composição inorgânica de uma biomassa para garantir a sua adequação a cada processo de combustão e prevenir eventuais problemas operacionais ou ambientais. Uma biomassa florestal que exiba um elevado conteúdo de cinzas ou de matéria inorgânica pode revelar tendência para a ocorrência de fenómenos problemáticos de cinzas, como *fouling*, corrosão, *slagging* e aglomeração do material do leito (no caso dos sistemas de combustão em leito fluidizado) (Monti *et al.*, 2008). A incrustação (*fouling*) está associada à acumulação de depósitos (cinza) nas paredes dos equipamentos de transferência de calor, levando a uma diminuição da eficiência dos permutadores (Monti *et al.*, 2008). A escória (*slagging*) e aglomeração de cinzas é caracterizada por depósitos nas paredes da câmara de combustão onde a transferência de calor radiativa é dominante, formados devido às baixas temperaturas de fusão dos constituintes das cinzas e à presença de areia (no caso de sistemas de leito fluidizado) (Teixeira, 2012). A corrosão é a deterioração das paredes dos equipamentos, causada pela interação entre os depósitos e as superfícies metálicas dos permutadores. A ocorrência destes problemas prejudica o bom funcionamento dos sistemas de combustão, diminuindo o tempo de vida dos equipamentos e envolvendo custos extras em manutenção (Khan *et al.*, 2009; Monti *et al.*, 2008). A aglomeração de cinzas depende das temperaturas utilizadas nos sistemas de combustão, pelo que uma das formas de atenuar este efeito consiste em utilizar baixas temperaturas de combustão, por outro lado, pode diminuir a eficiência da combustão (Khan *et al.*, 2009).

Miles *et al.* (1996) referiu que biomassas com elevado conteúdo inorgânico são pouco adequadas para a combustão em caldeiras convencionais. McLaughlin *et al.* (1996) demonstraram que é fundamental existir um baixo conteúdo de elementos alcalinos (Na e K) para diminuição da tendência para ocorrência do fenômeno de *slagging* durante a combustão. Também Mendes (2011) refere que podem surgir problemas durante o processo de combustão de biomassa com o aumento da temperatura, podendo ocorrer alterações físicas das cinzas como a sua fusão completa. Este problema ocorre quando a temperatura de fusão das cinzas é muito baixa. Normalmente, as biomassas lenhosas têm temperaturas de fusão de cinzas elevadas (1300-1400 °C), mas as biomassas tipo palhas de cereais apresentam temperaturas de fusão de cinzas mais baixas, de cerca de 700-1100 °C (Teixeira, 2012).

Os metais alcalinos presentes na biomassa encontram-se maioritariamente associados à matéria orgânica ou como sais solúveis, pelo que são facilmente libertados para a fase gasosa no processo de combustão formando aerossóis ou depósitos, ou podem reagir com as cinzas de fundo, contendo silicatos, favorecendo a formação de cinzas com baixas temperaturas de fusão que constituem as escórias (Mendes, 2011; Nielson *et al.*, 2000). Os metais alcalino-terrosos (Mg, Ca) podem formar silicatos de cálcio e/ou de magnésio aumentando a temperatura de fusão das cinzas (Oberberger *et al.*, 2006). Notalapati *et al.* (2007) referem que a parte reativa de um combustível envolve principalmente os metais alcalinos e os metais alcalino-terrosos, mas também o Cl e o S, enquanto o Si, Al e Fe são metais que não têm propriedades muito reativas. Glazer (2007) mencionou que os problemas associados ao *fouling* e corrosão podem, em parte, ser evitados se diminuir a quantidade de compostos alcalinos volatilizada.

O Cl é um elemento importante na formação de cinzas (Jenkins *et al.*, 1998). Este elemento é encontrado em alguns tipos de biomassa e a maior parte acumula-se nas cinzas volantes (40-95%), ou forma HCl (Mendes, 2011). O Cl na presença de metais alcalinos pode também formar sais, como KCl ou NaCl, depositando-se nas paredes dos permutadores, provocando corrosão nas partes metálicas internas da caldeira (Khan *et al.*, 2009; Mendes, 2011). Estudos realizados por Miles (1996) indicam que o Cl quando reage com os metais alcalinos também pode diminuir significativamente o ponto de fusão de cinzas, provocando a sua aderência às superfícies, podendo levar à corrosão dos equipamentos.

O SiO₂ tem um elevado ponto de fusão (1700 °C), no entanto, na presença de K, pode formar silicatos alcalinos com pontos de fusão muito baixos (aproximadamente 750 °C) (Baxter *et al.*, 1998). No caso dos elementos K e Si, formam-se depósitos junto às paredes, que vão crescendo rapidamente (Notalapati *et al.*, 2007). As concentrações de K são normalmente superiores a 1% do peso seco da biomassa, vaporizando grande parte durante a combustão (Monti *et al.*, 2008). Relativamente ao Si, a sua presença em cinzas de fundo nos sistemas de leito fluidizado está relacionada com a utilização de leito de areia - SiO₂. Também no caso da biomassa florestal que pode possuir um conteúdo relativamente elevado de material inerte (solo florestal), a concentração de Si nas cinzas de fundo e

volantes pode ser mais elevada do que se proviesse apenas da biomassa (Tarelho *et al.*, 2013). Hoenig *et al.* (1998) refere que o conteúdo de Si das biomassas pode variar entre 0,02%-5% (bs), no entanto, a existência de quantidades elevadas de Si na biomassa, juntamente com o K e o Cl causam problemas graves no que diz respeito à deposição de cinzas, quando o processo de combustão ocorre a uma temperatura elevada ou moderada (Khan *et al.*, 2009).

A presença simultânea de elevados teores de Na, K, Si e Ca, levam à formação de compostos eutéticos, que contribuem para a diminuição dos pontos de fusão das cinzas. A interação dos metais alcalinos na presença de outros elementos provoca assim a deposição nas paredes dos permutadores de calor, provocando corrosão e diminuindo a eficiência da combustão (Miles *et al.*, 1996; Monti *et al.*, 2008).

As cinzas volantes são geralmente mais ricas que as cinzas de fundo em elementos inerentes à composição inorgânica da biomassa, como Na, K, Ca, Mg, P, S, Cl, podendo também surgirem enriquecidas em metais pesados da própria biomassa ou introduzidos como contaminantes (Tarelho *et al.*, 2013).

Vassilev *et al.* (2010) referem que em biomassas o teor de N pode variar entre 0,1-12%, o S pode variar entre 0,01-2,3% e o Cl entre 0,01-0,9% (bs). Khan *et al.* (2009) referem que os elementos N, S e Cl, são, geralmente, encontrados em quantidades inferiores a 1%. No caso do N, para biocombustíveis lenhosos, o teor deste elemento é relativamente baixo, não tendo muito impacto na formação de NO_x (Mendes, 2011).

Os elementos S e Cl têm influência na corrosão dos equipamentos e na poluição atmosférica (Mendes, 2011). Devido às elevadas temperaturas, elementos como S e Cl volatilizam durante a combustão, formando partículas devido à condensação como sais. A influência do S está relacionada com a formação de emissões de SO₂, no entanto, uma parte permanece nas cinzas sob a forma de sulfatos (40-90%). Conteúdos elevados de Cl estão fortemente associados à emissão de HCl, de PCDD e de PCDF (Mendes, 2011), implicando a necessidade de tomar medidas especiais para a utilização de um biocombustível.

Quanto à presença de P na biomassa, alguns estudos efetuados por Baxter *et al.* (1998), Piotrowska *et al.* (2010), Wu *et al.* (2011) e Hupa (2012) demonstraram que os problemas relacionados com a aglomeração, *slagging*, *fouling* e corrosão podem ser agravados na presença de elevados teores de P. Aparentemente, o P está presente nas misturas de sais das biomassas, em conjunto com elevados teores de Na, e menores teores de K e de Ca (Piotrowska *et al.*, 2010). No entanto, os autores mencionados consideram que é necessário realizar mais estudos para entender quais os mecanismos de libertação de fósforo do combustível, identificar as reações entre o P e outros constituintes das cinzas, assim como, o comportamento de fusão dos compostos de fósforo.

Loo e Koppejan (2008) referem que em muitos tipos de biomassa, o Fe existe em pouca quantidade, apesar de ser um nutriente essencial para as plantas bem como o Mg. Na maioria dos casos, estes elementos desempenham um papel pouco relevante em depósitos de cinzas de biomassa (Glazer, 2007).

Tendo em conta os diversos efeitos dos constituintes inorgânicos da biomassa, foram definidos valores guia de concentração indicadores da ocorrência de problemas nos processos de combustão, que se resumem na Tabela 3 (Oberberger *et al.*, 2006; Loo e Koppejan, 2008).

Tabela 3 - Valores guia de elementos no combustível e na cinza (adaptado de Oberberger *et al.*, 2006; Loo e Koppejan, 2008)

Elemento	Valores de concentração guias	Parâmetro limitante (combustíveis afetados quando fora dos valores de concentração guias)	Possibilidades tecnológicas se os valores guias não forem cumpridos
No combustível (% bs)			
N	< 0,6	Emissões de NO _x	Medidas primárias (estagiamento de ar, encenação de combustível);
	< 2,5	Emissões de NO _x	Medidas secundárias (processos RCNS e RCS)
Cl	< 0,1	Corrosão	Contra a corrosão: lixiviação de combustível; sistemas de limpeza automáticos de permutador de calor; revestimento de tubos de caldeira; seleção de material adequado
	< 0,1	Emissões de HCl	Contra as emissões de HCl; <i>scrubbers</i> ; lixiviação de combustível
	< 0,3	Emissões de PCDD/PCDF	Contra as emissões de PCDD/PCDF: Adsorção com carvão ativado; conversores catalíticos
S	< 0,1	Corrosão	Ver Cl
	< 0,2	Emissões de SO _x	Ver emissões de HCl
Na cinza (%)			
Ca	15 – 35	Temperatura de fusão de cinzas	Controlo de temperatura
K	< 7,0	Temperatura de fusão de cinzas; deposição; corrosão; formação de aerossóis	Contra a corrosão: ver Cl
			Despoeiramento eficiente; lixiviação de combustível

1.7 Classificação de Biocombustíveis Sólidos

Existe uma classificação normalizada de biomassa como biocombustível sólido (ISO TC 238) que é definida de acordo com a sua diversidade biológica, fonte e origem. A norma ISO 17225-1 (2014) classifica os principais grupos de biocombustíveis sólidos quanto à sua origem: biomassa lenhosa, biomassa herbácea, biomassa frutícola, biomassa aquática e *blends* e misturas de biomassa.

Para além dos critérios de especificação quanto à origem, a norma ISO 17225-1 organiza a classificação da origem e fontes de biocombustíveis sólidos numa forma tabular, com uma codificação numérica. Na Tabela 4 apresenta-se a tabela de classificação da biomassa lenhosa, que compreende várias partes de árvores, arbustos e ramos.

Existe uma grande diversidade de combustíveis de biomassa, no entanto, esta dissertação foca o estudo da biomassa florestal residual (BFR) utilizada numa central termoelétrica, que se pode integrar na classificação de biomassa de acordo com a Tabela 4 em “lenhosa”, subgrupos “floresta, plantação e outras madeiras virgens”, “resíduos de corte”, e subclassificação em “*blends* e misturas” (ponto 1.1.4.5. da Tabela 4).

De acordo com o Decreto-Lei nº 5/2011, a biomassa florestal consiste “na fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da floresta ou de outras plantações”. Por outras palavras, são os materiais lignocelulósicos que incluem os ramos, as bichadas, as raízes, os troncos, as podas ou desbastes das árvores, arbustos, vegetação rasteira, e em geral, subprodutos de processamento de madeira (casca, serrim, licor negro) (AIMMP e CELPA, 2004; Esteban e Carrasco, 2011; Grupo de trabalho de biomassa, 2013).

As características da biomassa florestal variam de acordo com o grau de humidade, forma e modo de tratamento, espécies de árvores e a parte de onde é extraída (Grupo de trabalho de biomassa, 2013; Silvaplus, 2014). Os produtos ou resíduos da biomassa florestal são processados para o abastecimento de centrais termoelétricas como fonte de energia. Estima-se que a produção mundial anual de resíduos florestais seja de cerca de 3 biliões de toneladas (Heinimo *et al.*, 2009).

Esteban e Carrasco (2011) referem que, em Portugal, os custos relativamente à colheita de resíduos florestais são de 27,4 € t⁻¹, sendo os custos de colheita noutros países, como Itália e Espanha, mais elevados. Porém, estes autores salientam que devem ser feitos esforços para obter um mercado mais organizado dos recursos de biomassa.

No sentido de garantir o controlo da qualidade da biomassa florestal a ser queimada numa central, deve ser realizada uma avaliação da humidade e uma inspeção visual no ato da entrega, pois a biomassa florestal residual pode conter vários contaminantes, como por exemplo, pedras, terra, areia, peças metálicas, vidros, plásticos, que são problemáticos se forem queimados juntamente com a biomassa, diminuindo também o rendimento energético. Além disso, nos contratos de fornecimento de biomassa deverão estar claramente definidas as exigências de qualidade, incluindo o tamanho das

partículas de biomassa, o teor de humidade, o teor de cinzas, o tipo de biomassa que pode ser aceite, entre outros parâmetros. Assim, o valor a pagar pela biomassa dependerá das características que exhibe. Um dos objetivos dos consumidores de biomassa é reduzir a humidade e as impurezas que acompanham os lotes, por forma a melhorar significativamente a qualidade do combustível a queimar, aumentando o poder calorífico e reduzindo o teor de cinzas e materiais inorgânicos. A melhoria da qualidade da biomassa, no que diz respeito à humidade e quantidade de contaminantes inorgânicos visa também reduzir os custos de transporte e de armazenamento e ainda, garantir a homogeneidade do combustível de forma a atingir boas eficiências e minorar os problemas operacionais (Loo e Koppejan, 2008).

Tabela 4 - Classificação da biomassa lenhosa (adaptado da norma ISO 17225 – 1 (2014))

Floresta, plantação e outras madeiras virgens	Árvores inteiras sem raízes	1.1.1.1. Folha larga 1.1.1.2. Coníferas 1.1.1.3. Talhadia de rotação curta 1.1.1.4. Arbustos 1.1.1.5. <i>Blends</i> e misturas
	Árvores inteiras com raízes	1.1.1.1. Folha larga 1.1.1.2. Coníferas 1.1.1.3. Talhadia de rotação curta 1.1.1.4. Arbustos 1.1.1.5. <i>Blends</i> e misturas
	Lenho	1.1.3.1. Folha larga com casca 1.1.3.2. Coníferas com casca 1.1.3.3. Folha larga sem casca 1.1.3.4. Coníferas sem casca 1.1.3.5. <i>Blends</i> e misturas
	Resíduos de corte	1.1.4.1. Folha larga verde/ fresca (incluindo as folhas) 1.1.4.2. Coníferas verdes/frescas (incluindo agulhas) 1.1.4.3. Armazenado, de folhas largas 1.1.4.4. Armazenado, conífera 1.1.4.5. <i>Blends</i> e misturas
	Tocos/raízes	1.1.5.1. Folha larga 1.1.5.2. Coníferas 1.1.5.3. Talhadia de rotação curta 1.1.5.4. Arbustos 1.1.5.5. <i>Blends</i> e misturas
	Casca (de operações florestais)	
	Madeira segregada de jardins, parques, vinhedos, de manutenção rodoviária, pomares e troncos de água doce	
	<i>Blends</i> e misturas	
Subprodutos e resíduos da indústria de processamento de madeira	Madeira não tratada quimicamente de subprodutos e resíduos	1.2.1.1. Folha larga com casca 1.2.1.2. Coníferas com casca 1.2.1.3. Folha larga sem casca 1.2.1.4. Coníferas sem casca 1.2.1.5. Casca (de operações florestais)
	Madeira tratada quimicamente de subprodutos, resíduos, fibras e componentes de madeira	1.2.2.1. Sem casca 1.2.2.2. Com casca 1.2.2.3. Casca (de operações florestais) 1.2.2.4. Fibras e componentes de madeira
	<i>Blends</i> and misturas	
Madeira usada	Madeira usada não tratada quimicamente	1.3.1.1. Sem casca 1.3.1.2. Com casca 1.3.1.3. Casca
	Madeira usada tratada quimicamente	1.3.2.1. Sem casca 1.3.2.2. Com casca 1.3.2.3. Casca
	<i>Blends</i> e misturas	
<i>Blends</i> e misturas		

Origem de contaminantes inorgânicos e a sua influencia nas cinzas das centrais

A presença de contaminantes inorgânicos na biomassa depende dos locais de origem e pode ter origem biológica, detrítica ou ser influenciada pelo ambiente. Depende de diversos fatores, a nível fisiológico, morfológico, genético e ambiental podendo, assim, variar muito o conteúdo inorgânico e o teor em cinzas das biomassas (Monti *et al.*, 2008).

Os contaminantes inorgânicos de origem biológica dependem de algumas condições como a quantidade e a localização nas diversas partes da planta (raízes, tronco, folhas), variabilidade sazonal (chuvas fortes, condições secas ou ventosas) e do ciclo vegetativo das plantas (Hoenig *et al.*, 1998; Monti *et al.*, 2008; Vassilev *et al.*, 2013). A parte inorgânica de uma planta, expressa em base seca, varia entre 0,1-30%, dependendo de alguns fatores: a composição do solo que garante a nutrição à planta, o tipo de planta, a idade da planta e qual a parte do órgão que se considera (por exemplo, as folhas têm maior quantidade de matéria inorgânica do que qualquer outro órgão da planta) (Hoenig *et al.*, 1998). Os elementos K, Ca, Mg, P, N são macronutrientes para as plantas, sendo que os elementos Fe, Mn, Cl, Zn são micronutrientes. Estes elementos podem ser transportados e incorporados por processos bioquímicos de nutrientes pelos fluidos, xilema e floema e são fixados como sais inorgânicos precipitados, incorporados nos tecidos orgânicos, acumulados na seiva no interior das células. O Si pode fazer parte da estrutura de algumas plantas, como palhas e cascas de cereais.

Os solos são compostos por areia, argilas, siltes e se forem incorporados na biomassa contribuem para a presença de compostos inorgânicos, gerando um teor elevado de cinzas. Nos processos de colheita de biomassa florestal residual acumulada, é vulgar ocorrer a recolha conjunta de solo com a biomassa. Por outro lado, as partes mais expostas das árvores, como cascas e folhas têm tendência a acumular maiores quantidades de solo e poeiras, pelo que estas partes possuem normalmente maiores teores de cinzas do que os lenhos.

A contaminação da biomassa florestal também pode ser influenciada por ambientes industriais, associados às emissões poluentes. A biomassa florestal, embora contenha poucos componentes que podem causar problemas ambientais, como o S, o N e o Cl, que, geralmente, se encontram em baixas concentrações, podem acumular poluentes existentes na atmosfera, que por combustão geram mais poluentes, como por exemplo SO_x, NO_x, HCl e partículas, contribuindo para a formação de chuvas ácidas e aerossóis (Quaak *et al.*, 1999; Khan *et al.*, 2009).

2. Metodologia Experimental

2.1 Amostras de Biomassa Florestal Residual Estudadas

Neste trabalho foram estudadas duas amostras de biomassa florestal residual (BFR) provenientes do circuito de alimentação de combustível de uma central termoeletrica a biomassa, no âmbito do projeto BiomAshTech, identificado anteriormente. As amostras foram colhidas em dois dias diferentes, identificadas como BFR-1 e BFR-2, com massas de 2,7 kg e 3,9 kg, respetivamente. Estas biomassas apresentavam um cheiro característico a pinheiro e a eucalipto, possuíam uma constituição muito heterogenea, evidenciando a presença de folhagem e cascas de árvores (pinheiro e eucalipto).

Observou-se também a existência de uma fração com aspeto terroso, facilmente segregável das biomassas. Assim para obtenção de amostras representativas para análise julgou-se mais adequado adotar um procedimento de prévio fracionamento das amostras em diversas granulometrias de forma a obter subamostras mais homogéneas, moagem individual de cada fração e posteriormente reconstituição das amostras originais, com base nas proporções das frações e adequada homogeneização.

As amostras originais, BFR-1 e BFR-2, foram primeiro submetidas a pré-secagem a 40 °C para determinação do teor de humidade a 40 °C, a fim de facilitar os processos de redução de granulometria da amostra para posterior análise e de minimização da atividade biológica.

De cada uma das amostras BFR pré-secas separou-se uma porção representativa para a determinação do teor da humidade residual. A partir dos teores da humidade a 40 °C e da humidade residual, calculou-se o teor da humidade total das amostras.

As amostras pré-secas a 40 °C foram separadas por peneiração com 2 crivos de diferente abertura de malha, 2 mm, 0,25 mm e peneiro cego, tendo-se obtido três subamostras para cada biomassa BFR, com diferentes granulometrias:

- Uma fração F1 correspondente à fração com dimensão de grão superior a 2 mm;
- Uma fração F2 correspondente à fração com dimensão de grão entre 0,25 mm e 2 mm;
- Uma fração F3 correspondente à fração com dimensão de grão inferior a 0,25 mm.

As frações F1 e F2 foram fragmentadas e moídas num moinho de corte até obtenção de uma granulometria inferior a 0,25 mm, de acordo com a norma EN 14780 (2011).

A fração F3 apresentava ainda uma elevada heterogeneidade, evidenciando a presença de terra e fragmentos vegetais (de folhas e cascas), pelo que foi sujeita a uma etapa de peneiração adicional utilizando um peneiro de 0,18 mm, obtendo-se uma fração F4 entre 0,18-0,25 mm e uma fração F5 inferior a 0,18 mm.

A fração F4 foi misturada e homogeneizada na fração F2, já moída, obtendo-se assim uma fração com granulometria entre 0,18-2 mm. A fração F5 com granulometria inferior a 0,18 mm, não necessitou de moagem.

Obtiveram-se, com este procedimento, três subamostras para cada biomassa BFR com diferentes granulometrias que foram utilizadas para análise de parâmetros físico-químicos:

- Subamostra a - fração da amostra > 2 mm;
- Subamostra b - fração da amostra entre 0,18-2 mm;
- Subamostra c - fração da amostra $< 0,18$ mm.

Para reproduzir amostras para análise correspondentes às amostras iniciais, BFR-1 e BFR-2, prepararam-se misturas designadas por BFR-1m e BFR-2m a partir das 3 frações individuais correspondentes, obtidas por peneiração e moagem (BFR-1a, BFR-1b, BFR-1c para BFR-1m e BFR-1a, BFR-2b e BFR-2c para BFR-2m), utilizando as proporções correspondentes a cada fração obtida a partir das amostras originais. As amostras compostas, BFR-1m e BFR-2m, foram homogeneizadas num agitador orbital, durante cerca de 48 horas.

2.2 Caracterização Físico-químicas das Biomassas

Dada a complexidade e morosidade dos ensaios físico-químicos e uma vez que o trabalho desenvolvido constituiu uma participação no projeto BiomAshTech, alguns ensaios foram executados pela equipa do projeto em laboratórios do LNEG, tendo sido efectuado o seu acompanhamento, sendo tal referido junto a cada método. A preparação das amostras e análise de elementos maioritários foi executada no âmbito do estágio realizado no LNEG.

De seguida descrevem-se os parâmetros de interesse e as metodologias utilizadas. Todos os ensaios foram realizados sobre amostras moídas com granulometria inferior a 0,25 mm ou 0,18 mm, com exceção da determinação do teor de humidade total, pela EN 14780 (2011), que foi realizada sobre a amostra tal qual recebida.

Os resultados obtidos sobre as amostras moídas serão designadas na base “como analisado”- “ca”. Os resultados de ensaios expressos “como analisado” foram convertidos para “base seca” – “bs” e ainda para “base seca sem cinzas” – “bssc”. Para identificar a base usada em cada valor, associaram-se os seguintes índices aos valores “ca”, “bs”, e “bssc”. No Anexo I, apresentam-se as equações utilizadas para conversões de bases, de acordo com a EN 15296 (2011).

2.2.1 Determinação do Teor de Humidade Total

O teor de humidade total, M_T , das amostras de biomassa como recebidas, bh, foi calculado a partir da determinação da humidade a 40 °C e humidade residual a 105 °C, de acordo com a norma EN 14780 (2011), expresso em % (m/m), utilizando a equação 5:

$$M_T = M_p + M_r \times \left(\frac{1 - M_p}{100} \right)$$

(Equação 5)

em que M_p é o teor da humidade a 40 °C; e M_r é o teor de humidade residual, ambos expressos em % (m/m).

2.2.2 Determinação do Teor de Humidade a 40°C

A determinação do teor de humidade a 40 °C foi efetuada de acordo com a norma EN 14780 (2011). As amostras de BFR foram espalhadas na sua totalidade sobre cinco tabuleiros metálicos, previamente identificados e pesados. Após pesagem de cada tabuleiro com a respetiva amostra, os tabuleiros foram colocados numa estufa, a uma temperatura de 40 °C e pesados diariamente, até peso constante. Considerou-se como critério de peso constante: a diferença entre duas pesagens sucessivas ser menor ou igual a ± 5 mg. O teor de humidade a 40 °C, M_p , expresso em % foi calculado a partir da equação 6:

$$M_p = \frac{m_{amostra,i} - m_{amostra}}{m_{amostra,i}} \times 100$$

(Equação 6)

onde $m_{amostra,i}$ é a massa inicial da amostra (g); e $m_{amostra}$ é a massa final da amostra após a pré-secagem (g).

2.2.3 Determinação do Teor de Humidade Residual

A determinação do teor de humidade residual foi efetuada de acordo com a norma EN 14774-1 (2009). Identificaram-se e pesaram-se tabuleiros metálicos nos quais se colocaram porções massas conhecidas (entre 200 e 300 g) de sub-amostras de cada biomassa pré-seca a 40 °C. Após pesagem do tabuleiro com a respetiva amostra, foram colocados na estufa a 105 °C. Os tabuleiros foram pesados nos dias seguintes, até que a diferença entre duas pesagens sucessivas não excedesse ± 5 mg.

O teor de humidade residual, M_r , expresso em % (m/m), foi calculado utilizando a equação 7:

$$M_r = \frac{(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

(Equação 7)

em que m_1 é a massa do tabuleiro vazio (g); m_2 é a massa do tabuleiro com amostra antes da secagem a 105 °C (g); m_3 é a massa do tabuleiro e da amostra depois da secagem (g); m_4 é a massa do tabuleiro de referência antes da secagem (peso à temperatura ambiente) (g); e m_5 é a massa do tabuleiro de referência após a secagem (quando ainda quente de peso) (g).

2.2.4 Separação Granulométrica

As amostras foram separadas em frações granulométricas utilizando peneiros ISO 565. Os peneiros foram pesados previamente e empilhados por ordem crescente de abertura das malhas sobre a base “cego”, num equipamento vibratório automático. Espalhou-se uma massa conhecida de biomassa original no peneiro superior da pilha de peneiros e aplicou-se vibração durante cerca de 10 minutos. No final pesou-se novamente cada peneiro com a massa nele retida e descontou-se para cada um a massa inicial do peneiro.

Utilizando os valores das massas retidas em cada peneiro utilizado, calculou-se a percentagem do material retido (equação 8):

$$\% \text{ Material retido} = \frac{m_{mr}}{P_{amostra}} \times 100$$

(Equação 8)

em que m_{mr} corresponde à massa do material retido em cada peneiro (g); e $P_{amostra}$ é o somatório das massas das amostras retidas em cada peneiro (g).

2.2.5 Determinação da Humidade da Amostra para Análise

A determinação do teor de humidade da amostra para análise foi efetuada com base na norma EN 14774-3 (2009). Colocou-se uma caixa de *petri* destapada na estufa 105 ± 2 °C. Após 60 minutos, retirou-se a caixa de *petri* tapada para o exsiccador e deixou-se arrefecer à temperatura ambiente. O procedimento foi repetido até se atingir uma massa constante (m_1) (variação de massa inferior ou igual a ± 1 mg).

Seguidamente pesou-se a tampa e a caixa de *petri* com cerca de 1 g de amostra moída e homogeneizada (m_2). Colocou-se a tampa e caixa de *petri* destapada com a amostra na estufa (a 105 ± 2 °C). Após 60 minutos, retirou-se a caixa de *petri* tapada para o exsiccador e deixou-se arrefecer à temperatura ambiente. O procedimento foi repetido até se atingir massa constante (m_3) (a variação de massa inferior ou igual a ± 1 mg). Todos os ensaios foram realizados em duplicado.

A determinação do teor de humidade para análise como analisada, M_{ca} , expressa em % (m/m), é dada pela equação 9:

$$M_{ca} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

(Equação 9)

2.2.6 Determinação do Teor de Matéria Volátil

A determinação do teor de matéria volátil foi efetuada de acordo com a EN 15148 (2009). Calcinaram-se os cadinhos (de sílica fundida) com as tampas numa mufla elétrica calibrada a 900 ± 10 °C, durante

7 minutos. Deixaram-se arrefecer num exsicador sem exsicante, cerca de 30 a 40 minutos e pesaram-se os cadinhos vazios com as tampas (m_1). Homogeneizou-se a amostra moída e pesou-se cerca de $1 \pm 0,1$ g de amostra que foi colocada em cada cadinho. Espalhou-se a amostra, de forma a criar uma fina camada no fundo do cadinho, registando-se, posteriormente, os valores das pesagens (m_2). Para evitar a oxidação da amostra, os cadinhos foram tapados com as respetivas tampas, de forma a prevenir a o contacto da amostra com ar durante o aquecimento. Com a ajuda de um suporte de cadinhos adequado, introduziram-se os cadinhos com as tampas na mufla e calcinou-se a 900 ± 10 °C, durante 420 ± 5 segundos. Retiraram-se os cadinhos com tampa e deixaram-se arrefecer à temperatura ambiente num exsicador sem exsicante. Após arrefecimento procedeu-se à pesagem dos cadinhos com amostra (m_3). Todos os ensaios foram realizados em duplicado.

A determinação do teor de matéria volátil como analisada, MV_{ca} , expressa em % (m/m), é dada pela equação 10:

$$MV_{ca} = 100 \times \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} - M_{ca}$$

(Equação 10)

em que M_{ca} é o teor de humidade para análise como analisada (equação 9).

2.2.7 Determinação do Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas foi efetuada de acordo com a EN 14775 (2009). Calcinaram-se cápsulas de platina vazias, em mufla elétrica calibrada a 550 ± 10 °C, durante 60 minutos. As cápsulas foram transferidas para um exsicador sem exsicante, até se atingir a temperatura ambiente. Pesaram-se as cápsulas vazias (m_1) e adicionou-se 1 g de amostra (previamente homogeneizada) a cada cápsula, espalhando-se a amostra em fina camada no fundo da cápsula, pesou-se com a aproximação de $\pm 0,1$ mg (m_2). Colocaram-se as cápsulas com as amostras na mufla fria. Numa primeira fase, aumentou-se a temperatura do forno de forma uniforme até 250 °C, durante um período de 30-50 minutos. Manteve-se a 250 °C durante 60 minutos para permitir a libertação dos produtos voláteis antes da ignição. Posteriormente, elevou-se a temperatura para 550 ± 10 °C, durante um período de 30 minutos. Manteve-se a 550 °C durante pelo menos 2 horas. Após este tempo, as cápsulas foram retirados da mufla e foram arrefecidas em exsicador sem exsicante. Pesaram-se as cápsulas com a amostra calcinada (m_3). O ensaio foi repetido até à obtenção de massa constante (variação de massa inferior ou igual a 0,5 mg). Todos os ensaios foram feitos em duplicado.

A determinação do teor de cinza, expresso em % (m/m), foi calculado utilizando a equação 11:

$$Cinza = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

(Equação 11)

2.2.8 Determinação das Concentrações de Carbono, Hidrogénio e Azoto

A determinação das concentrações de C, H e N nas amostras de biomassa foram realizadas de acordo com a norma EN 15104 (2011), pela equipa do projeto BiomAshTech, tendo os resultados sido facultados, em % (m/m), na base “como analisado”.

2.2.9 Determinação do Poder Calorífico Superior

A determinação do poder calorífico das amostras foi efetuada de acordo com a norma EN 14918 (2009). Os ensaios foram realizados em laboratórios do LNEG, pela equipa do projeto BiomashTech, tendo sido acompanhados parcialmente.

Foi utilizado um calorímetro adiabático e bombas calorimétricas. Tarou-se um cadinho vazio, adicionou-se entre 0,4 a 0,5 g de amostra homogeneizada aos cadinhos, espalhando a amostra em fina camada no fundo do cadinho, registou-se a massa. No interior da bomba calorimétrica, colocou-se 1 ml de água ultrapura e colocou-se o cadinho com a amostra no suporte da bomba e ajustou-se o fio de platina de ignição (10 cm) de forma a tocar a amostra. Fechou-se a bomba com a respetiva tampa e encheu-se a bomba com O₂ até 30 atmosferas. Preparou-se o calorímetro, colocando água quente (30 °C) no recipiente onde se colocou a bomba. Efetuou-se a ignição e registaram-se os parâmetros necessários ao cálculo do poder calorífico a volume constante. Terminado o ensaio, procedeu-se à abertura da bomba. Lavou-se a bomba com água bidestilada e o cadinho para balão volumétrico de 100 ml. Esta solução foi também utilizada para determinação do teor em S e Cl na amostra.

A partir do valor do poder calorífico a volume constante obtido nos ensaios, na base como analisado, PCS_{ca} , calculou-se o poder calorífico superior a volume constante, PCS_{bs} , expresso em base seca, de acordo com a equação 12:

$$PCS_{bs} = PCS_{ca} \times \frac{100}{100 - M_{ca}} \quad (\text{Equação 12})$$

em que PCS_{bs} (ou PCS) ou PCS_{ca} são expressos em J/kg.

O poder calorífico inferior a pressão constante em base seca, PCI_{bs} , expresso em base seca e em J/kg, foi determinado utilizando a equação 13.

$$\begin{aligned} PCI_{bs} &= PCS_{bs} + 6,15 \times H_{bs} - 0,8 \times (O_{bs} + N_{bs}) - 218,3 \times H_{bs} \\ &= PCS_{bs} - 212,2 \times H_{bs} - 0,8 \times (O_{bs} + N_{bs}) \end{aligned} \quad (\text{Equação 13})$$

em que H_{bs} é o teor de hidrogénio do combustível seco (%); O_{bs} é o teor de oxigénio do combustível seco (%); e N_{bs} é o teor de azoto do combustível seco (%).

2.2.10 Determinação do Cloro e Enxofre

As determinações das concentrações de Cl e S nas biomassas foram efetuadas de acordo com a norma EN 15289 (2011), pela equipa do projeto BiomAshTech. As concentrações de cada uma das espécies foram analisadas nas soluções das bombas calorimétricas, resultantes da determinação do poder calorífico, recorrendo a cromatografia iónica. As concentrações foram fornecidas em mg/kg, na base como analisado (ca).

2.2.11 Determinação da Concentração de Na, K, Al, Si, Fe, Mg, Ca e P

Após digestão ácida em sistema de microondas em vaso fechado (*teflon*), com recurso a um digestor – forno de micro-ondas, os elementos Na, K, Al, Si, Fe, Mg e Ca foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e o elemento P foi determinado por espectrometria de absorção molecular

2.2.11.1 Digestão Ácida das Amostras

A digestão das amostras de biomassa foi efetuada de acordo com a norma EN 15290 (2011), no decurso do estágio realizado no LNEG.

Homogeneizou-se a amostra moída e pesou-se cerca de 0,5 g para vaso de *teflon* do forno micro-ondas, registou-se a massa da toma com precisão de 0,1 mg. Adicionou-se 3 ml de H₂O₂ concentrado (30%), 8 ml de HNO₃ concentrado (65%) e 2 ml de HF concentrado (40%) a cada vaso em *hotte*. Aguardou-se 5 minutos em *hotte*, antes de proceder ao fecho dos tubos com tampa própria, para libertação de gases resultantes da oxidação, por forma a evitar sobrepressão no vaso durante a digestão. Os vasos foram colocados no tambor do forno micro-ondas e procedeu-se à digestão de acordo com um programa adequado às amostras.

O programa de aquecimento consistiu num primeiro passo de aquecimento em rampa até 190 °C, durante 15 minutos e manutenção durante 20 minutos a 190 °C. Após arrefecimento durante pelo menos 12 horas até à temperatura ambiente, abriram-se os vasos, em *hotte*, e adicionou-se 20 ml de H₂BO₃ concentrado (4%) para neutralizar o excesso de HF. Os vasos foram de novo fechados e colocados no forno microondas para reaquecimento rápido até 150 °C, mantendo-se durante 15 minutos, a 150 °C.

Após arrefecimento dos vasos, procedeu-se à sua abertura em *hotte*. Transferiu-se quantitativamente a solução de digestão para balão volumétrico (100 ml), efetuando lavagens dos vasos e perfazendo o volume do balão com água *milipore*.

Os ensaios foram realizados em duplicado e foram preparados ensaios em branco em paralelo, sem a adição de amostra.

2.2.11.2 Análise de Elementos por Espectrometria de Absorção Atômica Com Chama

A determinação de concentração de Na, K, Al, Si, Fe, Mg e Ca nas soluções de digestão da biomassa foi efetuada por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

As condições operatórias utilizadas para análise de cada elemento resumem-se na tabela 5.

Tabela 5 - Condições operatórias utilizadas em FAAS

Elemento	λ (nm)	Largura de fenda (nm)	I (mA)	Altura do queimador (cm)	Correção de fundo	Fluxo de combustível (L min ⁻¹)	Tipo de chama	Função calibração
Na	589,0	0,2	8	10	-	1,1	Ar-C ₂ H ₂	Quadrática
K	766,5	0,5	8	10	-	1,0	Ar-C ₂ H ₂	Quadrática
Al	309,3	0,5	10	5	-	4,4	N ₂ O-C ₂ H ₂	Linear
Si	251,6	0,5	15	5	D2	4,5	N ₂ O-C ₂ H ₂	Quadrática
Fe	248,3	0,2	15	10	D2	1,2	Ar-C ₂ H ₂	Linear
Mg	285,3	0,5	4	10	-	1,1	Ar-C ₂ H ₂	Quadrática
Ca	422,6	0,2	6	10	-	1,2	Ar-C ₂ H ₂	Linear

λ - Comprimento de onda; I- Intensidade da radiação transmitida; C₂H₂- Acetileno; N₂O- Protóxido de azoto; D2- Lâmpada de deutério de correção de fundo; - Sem correção de fundo

No processo de calibração analítica do equipamento de espectrometria de absorção atômica utilizou-se no mínimo cinco soluções padrão que definiram a gama de concentração a medir, o branco da curva de calibração e o branco das amostras. Aspirou-se o conjunto de soluções padrão de calibração apropriadas para cada elemento e o branco de calibração. Calculou-se a função de calibração, absorvância em função da concentração do elemento nas soluções padrão de calibração. A concentração de cada elemento nas soluções de digestão das amostras, C_i , foi calculada por interpolação do respetivo valor de absorvância medido, utilizando cada função de calibração estabelecida para o respetivo elemento. Nos casos em que as absorvâncias se encontravam fora da gama de calibração foram efetuadas diluições das soluções, por forma a permitir a interpolação. Foi igualmente determinada a concentração, $C_{i,0}$, da solução do branco de cada amostra.

A concentração de cada elemento no combustível, w_i , expresso em mg/kg, foi calculada de acordo com a equação 14.

$$w_i = \frac{(C_i - C_{i,0}) \times V}{m} \times F_{dil} \quad (\text{Equação 14})$$

em que, C_i é a concentração do elemento i na solução de digestão da amostra (diluída quando necessário) (mg/l); $C_{i,0}$ é a concentração do elemento i na solução do branco (mg/l); V é o volume da

solução de digestão (ml); m é a massa da toma de ensaio utilizada (g); F_{dil} é o fator de diluição da solução analisada (volume da solução de leitura, dividido pelo volume de alíquota tomada para análise).

2.2.11.3 Determinação de P

A determinação da concentração de P nas amostras foi efetuada por uma equipa do LNEG no âmbito do projeto BiomAshTech, tendo sido disponibilizados os resultados de concentração em mg/kg, das amostras, na base “como analisado”. A determinação de P foi efetuada por espectrometria de absorção molecular, nas soluções de digestão ácida das amostras de biomassa.

2.2.12 Conversão de Concentrações para Diferentes Bases

Os parâmetros de caracterização de combustíveis podem ser apresentados em várias bases, conforme referido anteriormente (2.2). A comparação de propriedades deve levar em conta a base de análise em que estão expressas, podendo apenas ser comparados resultados expressos na mesma base. Para biomassa, tal como para outros combustíveis sólidos, é comum efetuar-se a comparação na “base seca” (bs). Em alguns casos, é conveniente utilizar também a “base seca sem cinzas” (bsc), uma vez que a concentração de cinza é muito variável e afeta a concentração das outras espécies. Para combustíveis sólidos é comum encontrar os elementos maioritários expressos como óxidos na base cinza, o que permite prever diferenças na composição das cinzas formadas por combustão.

2.2.12.1 Conversão Geral de Concentrações para Base Seca

Para passar as concentrações de base húmida (ou como analisado) para base seca, recorre-se à equação 15.

$$w_{i,bs} = w_{i,bh} \times \frac{100}{100 - M_{ca}}$$

(Equação 15)

2.2.12.2 Conversão de Concentrações de H e O para Base Seca

O teor de hidrogénio em base seca, H_{bs} , é calculado a partir do teor de hidrogénio determinado na amostra na base como analisado, uma vez que o H analisado inclui o H da humidade do combustível, segundo a EN 15296 (2011), de acordo com a equação 16:

$$H_{bs} = H_{ca} - \frac{M_{ca}}{8,937} \times \frac{100}{100 - M_{ca}}$$

(Equação 16)

O teor de oxigénio determinado em base seca, O_{bs} , presente no combustível é calculado, segundo a EN 15296 (2011), de acordo com a equação 17:

$$O_{bs} = 100 - C_{bs} - H_{bs} - N_{bs} - S_{bs} - Cl_{bs} - Cinza_{bs}$$

(Equação 17)

2.2.12.3 Conversão de Concentrações para base seca sem cinza

Para passar as concentrações de base húmida (ou como analisado) para base seca sem cinza, recorre-se à equação 18.

$$w_{i,bs} = w_{i,bh} \times \frac{100}{100 - (M_{ca} + Cinza_{ca})}$$

(Equação 18)

2.2.12.4 Conversão de Concentrações para a base Cinza

Para passar as concentrações de base húmida (ou como analisado) para base cinza, recorre-se à equação 19.

$$w_{i,bcinza} = w_{i,bs} \times \frac{100}{Cinza_{bs}}$$

(Equação 19)

2.2.12.5 Conversão de Concentrações de elementos para óxidos

A conversão das concentrações dos elementos maioritários, expressos em base seca, para a forma de óxidos efetuou-se multiplicando cada elemento pelo fator de conversão (FC) correspondente, constante da Tabela 6, de acordo com a EN 15290 (2011). Para esta conversão recorre-se à equação 20.

Tabela 6 - Fatores de conversão de elementos para base de óxidos

Elemento	Na	K	Al	Si	Fe	Mg	Ca	P
Óxido	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	P ₂ O ₅
FC	1,35	1,20	1,89	2,14	1,43	1,66	1,40	2,29

$$w_{óxido,bs} = w_{i,bs} \times FC$$

(Equação 20)

2.2.12.6 Estimativa da composição de cinzas de biomassa

Pode estimar-se a composição da cinza em termos de óxidos de elementos maioritários, expressando cada óxido na base cinza. Para passar o óxido à base cinza, recorre-se à equação 21.

$$w_{i,\acute{o}xido,bcinza} = \frac{w_{\acute{o}xido,bs}}{Cinza_{bs}} \times 100$$

(Equação 21)

3. Resultados e Discussão

Foram colhidas duas amostras de biomassa florestal residual, BFR-1 (2,7 kg) e BFR-2 (3,9 kg) pela equipa do projeto BiomAshTech numa central termoelétrica situada em Portugal continental, no tapete de alimentação do sistema de combustão de leito fluidizado. Atendendo a que alguns dos problemas identificados relativamente à utilização deste tipo de biomassa estão relacionados com a sua heterogeneidade e a presença de teores consideráveis de contaminantes inorgânicos, tipo solo/areias, os resultados são apresentados sob a forma de gráficos em que é possível observar as diferenças das características das duas biomassas e respetivas frações granulométricas.

3.1 Preparação das Amostras

3.1.1 Teor de Humidade Total das Amostras

Na Tabela 7 apresentam-se os teores de humidade total, M_T , humidade a 40 °C, M_p , e humidade residual, M_r , das amostras de biomassa, tal qual recebidas para caracterização. Pode verificar-se que as duas biomassas apresentam teores de humidade total bastante diversas, sendo M_T da amostra BFR-1 3,6 vezes superior a M_T da amostra BFR-2. Esta diferença pode ser consequência do facto de a amostra BFR-1 ter sido recolhida numa época mais seca (Junho) do que a amostra BFR-2 que foi recolhida em Outubro.

Tabela 7 - Teores de humidade das amostras de biomassa tal qual

Amostra	M_T (%)	M_p (%)	M_r (%)
BFR-1	10,0	5,5	4,8
BFR-2	35,4	31,5	5,7

M_T - Teor de humidade total (Equação 5); M_p - Teor de humidade a 40°C (Equação 6);

M_r - Teor de humidade residual (Equação 7)

3.1.2 Frações Granulométricas de BFR-1 e BFR-2

Na Figura 3 ilustra-se o aspeto das biomassa em estudo, podendo observar-se a elevada heterogeneidade.



Figura 3 - Amostras de biomassa originais: a) BFR-1 e b) BFR-2

Na Figura 4, da esquerda para a direita, apresentam-se imagens das frações granulométricas de biomassa a (> 2 mm), b ($0,18-2$ mm) e c ($< 0,18$ mm) de cada biomassa, obtidas por peneiração, de acordo com o parágrafo 2.2.4.



Figura 4 - Aspeto das subamostras de BFR-1 e BFR-2

Na Figura 5, apresentam-se as distribuições mássicas das 3 frações granulométricas de cada biomassa, obtidas de acordo com o procedimento descrito no parágrafo 2.2.4.

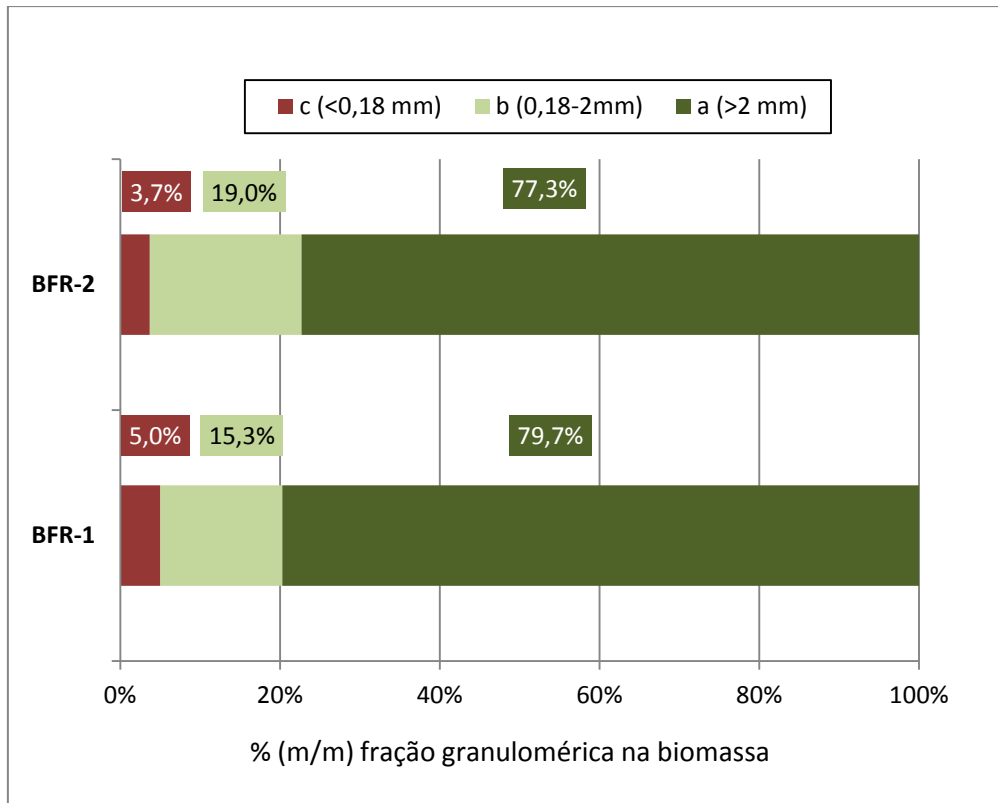


Figura 5 - Proporções das frações granulométricas das biomassas BFR-1 e BFR-2

Os resultados evidenciam que ambas as biomassas apresentam uma predominância da fração com granulometria superior a 2 mm (≈ 77 -80%), seguida da fração intermédia de 0,18-2 mm (≈ 15 -19%) e em menor proporção a fração de granulometria inferior a 0,18 mm (inferior a 5%). Os resultados revelam semelhança das duas amostras de biomassa no que diz respeito às porções granulométricas. É também evidente que em ambos os casos a fração $< 0,18$ mm, que aparenta ter maior teor de matéria inorgânica, dada a textura terrosa, existe em pequena quantidade e as frações intermédias 0,18-2 mm parecem conter maiores quantidades de biomassa que a fração $< 0,18$ mm, mas com uma morfologia mais homogênea do que as de maior granulometria (> 2 mm), como mostra na Figura 4.

3.2 Caracterização Físico-química das Amostras

Efetuuou-se a caracterização físico-química das frações granulométricas a, b e c, de BFR-1 e BFR-2 e amostras reconstituídas BFR-1m e BFR-2m, após preparação para análise, de acordo com o parágrafo 2.2.4. Na Figura 6, ilustra-se o aspeto das amostras sujeitas a análise.

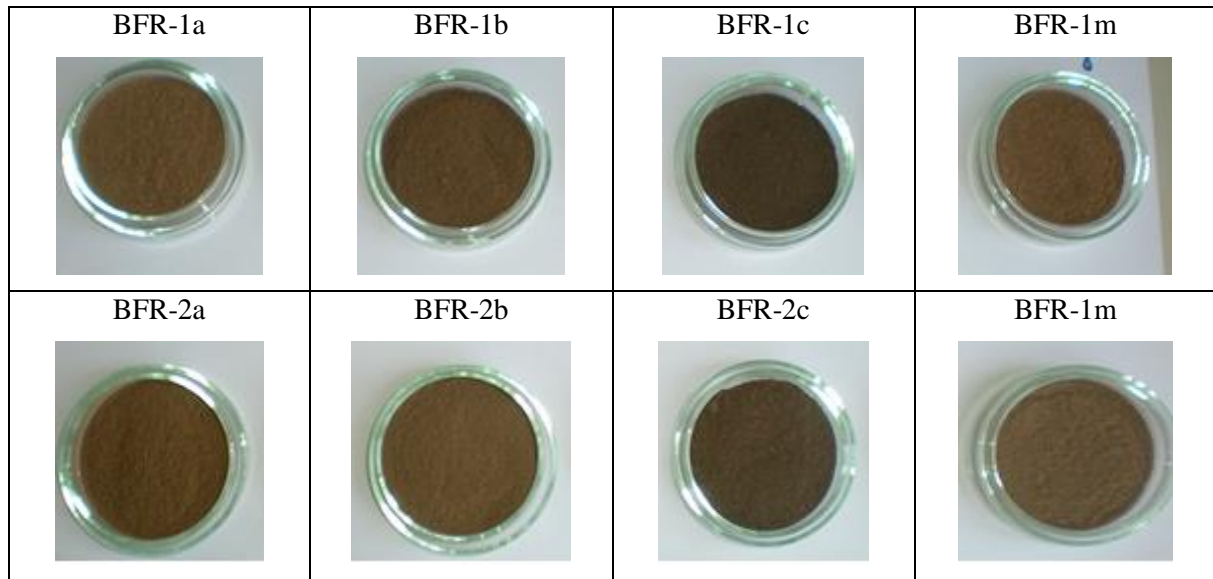


Figura 6 - Amostras reconstituídas BFR-1m e BFR-2m e respectivas subamostras

Análise Imediata

Na Figura 7, apresentam-se os resultados da análise de matérias voláteis (MV), cinza e carbono fixo (CF), na base seca.

Teor de Cinza

Conforme se pode verificar na Figura 7, os teores de cinza das biomassas florestais BFR-1m (\approx BFR-1) e BFR-2m (\approx BFR-2) são relativamente elevados (13,9% e 17,8%), quando comparados com os teores de cinza característicos de biomassa tipo madeira sem casca (\approx 0,3%), resíduos de corte (1,5-2,0%) ou casca (4,0-5,0%) referidos na literatura (Oberberger *et al.*, 2006). São também mais elevados que os maiores valores constantes da norma ISO 17225-1 (Tabela B.2) para cascas (< 1-5%).

De acordo com a ISO 17225-1 (do anexo C), de entre as possíveis causas de existência de níveis elevados de cinzas, é de salientar a possibilidade de contaminação com solo/areia e a presença de elevadas quantidades de casca de árvore.

De facto, comparando as BFR 1 e 2 com as respetivas frações granulométricas, verifica-se que as frações de menor granulometria, < 0,18 mm, apresentam níveis muito elevados de cinza, 57,6% e 51,6% para BFR-1c e BFR-2c, respetivamente, o que poderá corresponder à presença de solo e areias.

As frações de granulometria intermédias, 0,18-2 mm, também apresentam níveis de cinzas demasiado elevados para biomassas, o que sugere que a biomassa nesta gama de tamanho contenha solo/areia intimamente ligado, que não é separável por peneiração em amostras com baixa humidade (tinham sido pré-secas a 40 °C antes da separação granulométrica).

As frações de maior granulometria > 2 mm de ambas as biomassas, são as que apresentam menores teores de cinza, 8,9% e 14,3%, inferiores aos teores de cinza das biomassas reconstituídas, mas ainda assim em níveis superiores aos referidos para biomassa do mesmo tipo por Obernberger *et al.* (2006) e ISO 17225-1.

Dos resultados obtidos pode concluir-se que é possível diminuir o teor de cinzas das biomassas florestais residuais, eliminando as frações de menor granulometria; fração c ($< 0,18$ mm) ou fração c+b (< 2 mm), que contêm elevadas quantidades de matéria mineral que dão origem a elevados teores de cinza. No entanto, as biomassas separadas acima de 2 mm contêm relativamente elevados teores de cinzas, o que pode corresponder a matéria mineral de solos e areias não separáveis por peneiração a 2 mm.

Matéria Volátil

Na Figura 7, pode observar-se que os teores de matérias voláteis (MV) das biomassas BFR-1m e BFR-2m, são 68,6% e 67,3%, respetivamente, sendo típicos de biomassa. No entanto, os teores de MV são afetados pela presença de cinza, uma vez que se verifica a sua diminuição nas frações 0,18-2 mm e $< 0,18$ mm, que apresentam maiores quantidades de cinza. Comparando os teores de MV na base seca sem cinzas (bssc), Figura 8, em que se anula o efeito de diluição das cinzas, verifica-se que os teores de MV são semelhantes nas biomassas reconstituídas e também nas frações granulométricas, e até são um pouco mais elevadas nas frações $< 0,18$ mm e 0,18-2 mm. Estes resultados indicam a presença de biomassa nas frações de granulometria $< 0,18$ mm ou 0,18-2 mm.

Carbono Fixo

Ainda quanto à análise imediata, os teores de carbono fixo (CF) das biomassas reconstituídas, 17,5% e 17,8%, respetivamente, são comuns em biomassas de madeira, que segundo Vassilev *et al.*, (2010), podem variar de 0-38%. As percentagens de CF são menores nas amostras de menor granulometria, quer na base seca, quer na base seca sem cinzas, o que significa que a biomassa existente nas frações que contêm mais material inorgânico possuem ligeiramente menor CF, em concordância com os ligeiros maiores teores de MV.

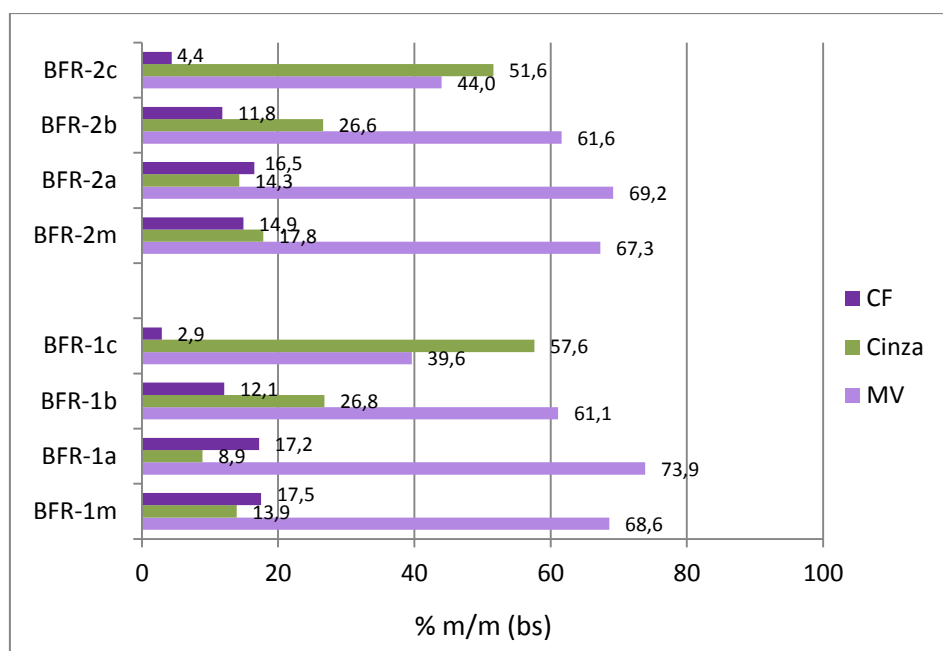


Figura 7 - Teores em Carbono Fixo (CF), Cinza e Matéria Volátil (MV) em base seca (bs)

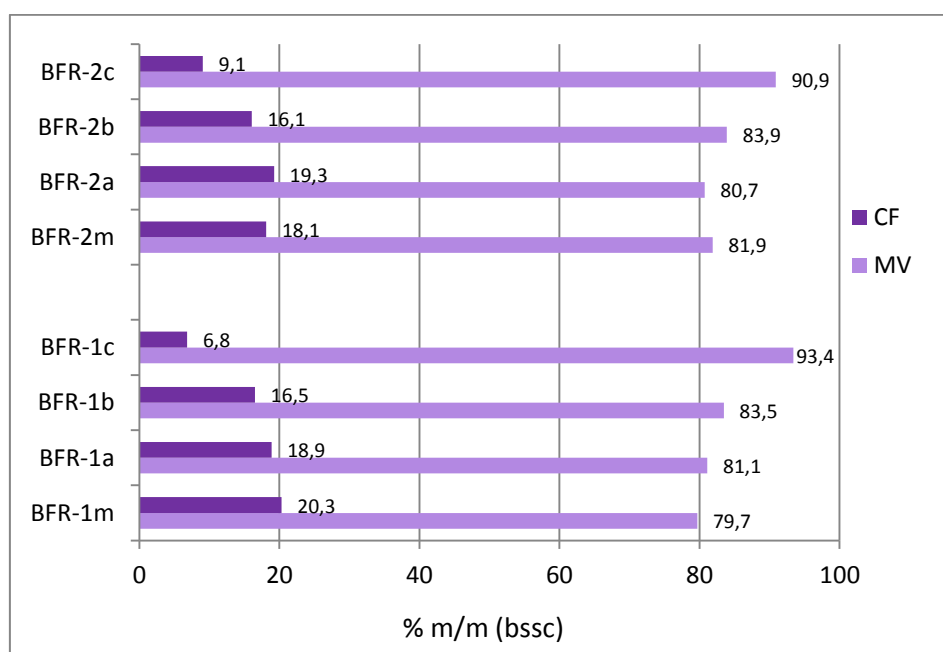


Figura 8 - Teores em Carbono Fixo (CF) e Matéria Volátil (MV) em base seca sem cinza (bssc)

Poder Calorífico

Conforme se pode verificar na Figura 9, as biomassas reconstituídas revelaram valores de poderes caloríficos superiores, PCS (17,9 e 17,3 MJ/kg) que são muito idênticos entre si, porém, relativamente baixos comparativamente com os valores típicos de biomassa tipo madeiras com mistura de casca e folhas (19,4-20,8 MJ/kg), ou de cascas (18,0-22,7 MJ/kg) constantes da ISO 17225-1. Também os valores dos poderes caloríficos inferiores, PCI, (16,7 e 16,2 MJ/kg) das referidas biomassas são mais

baixos que os valores do mesmo tipo de biomassa constantes da ISO 17225-1 para misturas de madeira (18,4-19,8 MJ/kg) ou para cascas e folhas (17,1-21,3 MJ/kg).

As frações > 2 mm são as que apresentam poderes caloríficos mais elevados, PCS (18,8 e 18,0 MJ/kg) e PCI (17,6 e 16,7 MJ/kg). Nas frações de menor granulometria, < 0,18 mm, os valores são menores, sendo inferiores a 10 MJ/kg, o que se pode dever essencialmente à presença de cinza em elevadas quantidades.

Na Figura 10, os valores de poder calorífico superior e inferior são idênticos entre as duas biomassas reconstituídas e as respectivas frações, na base seca sem cinza. O PCS varia de 20,6-21,9 MJ/kg para BFR-1m, a, b, c e 21,0-22,3 MJ/kg para BFR-2m, a, b, c. Isto significa que existe biomassa nas frações de menor granulometria com poderes caloríficos característicos de biomassas e até um pouco mais elevados do que nas biomassas reconstituídas ou nas frações > 2 mm. A presença de elevadas quantidades de matéria inorgânica, solo/areias, parece ser assim a causa dos baixos poderes caloríficos das frações < 2 mm.

Na Figura 11, relaciona-se o poder calorífico de cada amostra com o seu conteúdo em cinzas, observando-se que o poder calorífico varia com o teor de cinzas das biomassas e subamostras, sendo que quanto maior for a percentagem de cinzas nas biomassas, menor será o seu poder calorífico. A relação entre estes dois parâmetros que Jenkins *et al.* (1998) refere existir, é confirmada.

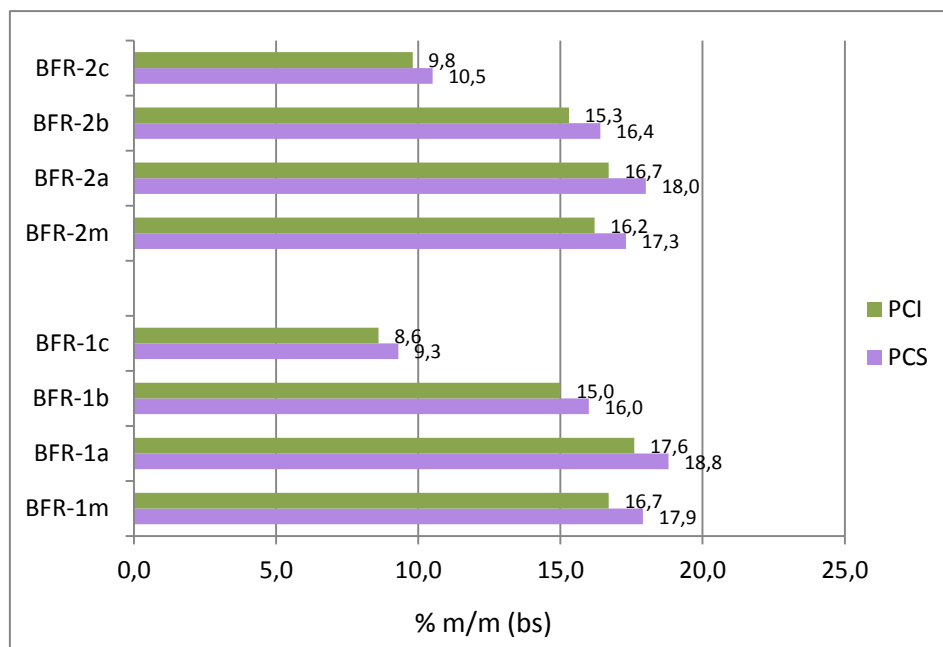


Figura 9 - Poderes caloríficos superior (PCS) e Inferior (PCI) em base seca (bs)

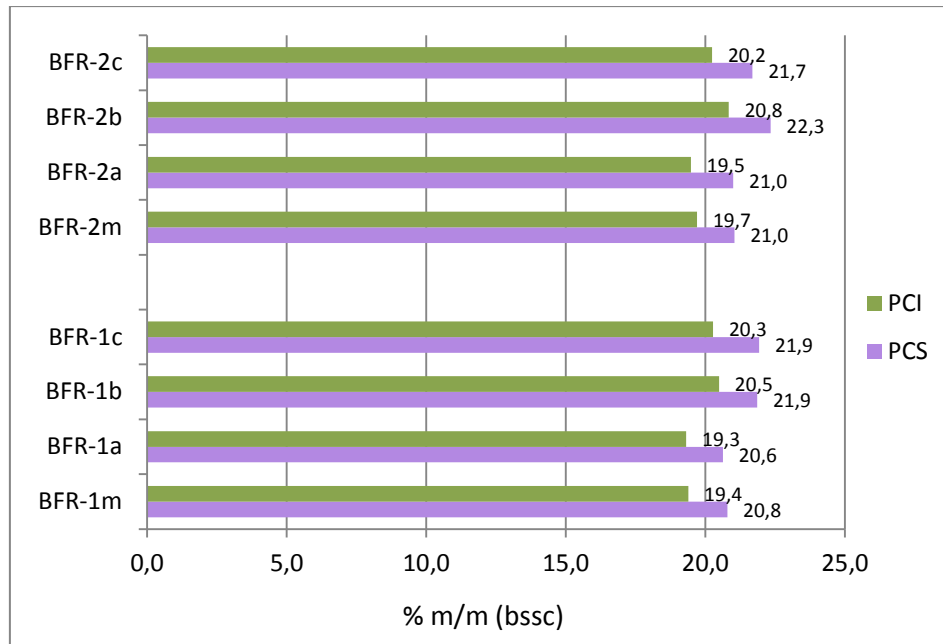


Figura 10 - Poderes caloríficos superior (PCS) e Inferior (PCI) em base seca sem cinza (bssc)

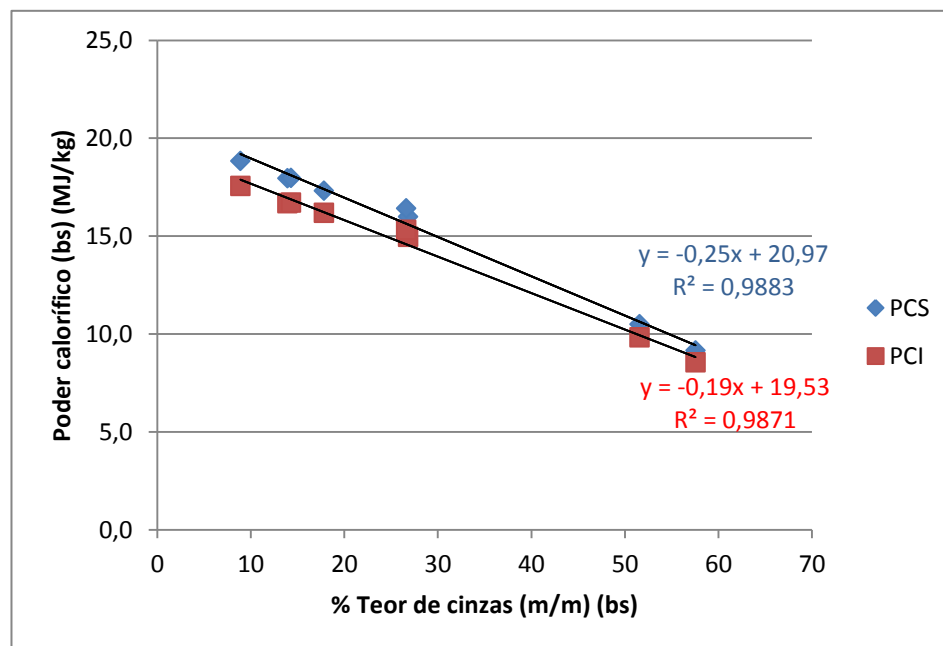


Figura 11- Variação do poder calorífico com o teor de cinzas em base seca (bs)

Teores de Carbono, Hidrogénio e Oxigénio

Na Figura 12, comparam-se os teores de C, H e O nas biomassas e suas frações granulométricas. Como o O é obtido por diferença, interessa mais avaliar as concentrações de C e H.

Os teores de C nas biomassas reconstituídas, BFR-1m e BFR-2m (43,8% e 45,3%) são um pouco mais baixos em biomassas do mesmo tipo, descritos por Obernberger *et al*, 2006 (47-55%) ou na ISO

17225-1 (47-54% para as madeiras com casca e folhas ou 48-55% para as cascas). Nas frações < 0,18 mm (23,4% e 25,1%) e 0,18-2 mm (39,8% e 40,5%) os teores de C são ainda menores, mas nas frações > 2 mm são um pouco maiores do que nas biomassas reconstituídas (45,8% e 47,9 %) e mais próximas dos valores referidos na literatura (Oberberger *et al.*, 2006, ISO 17225-1).

Comparando os teores de C em bs e bssc, nas Figuras 12 e 13, pode verificar-se que é a presença de cinzas em elevadas quantidades que faz diminuir o teor de C nas subamostras de menor granulometria, uma vez que os teores de C em biomassa reconstituídas e frações é muito semelhante em base seca sem cinzas e varia de 51,9-55,2%.

Para o H, a gama de concentrações para biomassa reconstituídas e frações granulometrias varia de 2,9-5,4% (Figura 12), mas em base seca sem cinza os teores de H sobem um pouco e variam menos (6,2-6,8%), sendo muito parecidos nas biomassas reconstituídas e frações granulométricas. Estes valores são também idênticos aos da ISO 17225-1 para biomassas de madeira com cascas e folhas (5,3-6,4%) ou cascas (5,6-7,0%) e biomassas do mesmo tipo (6,1-6,3%) referidas por Oberberger *et al.* (2006).

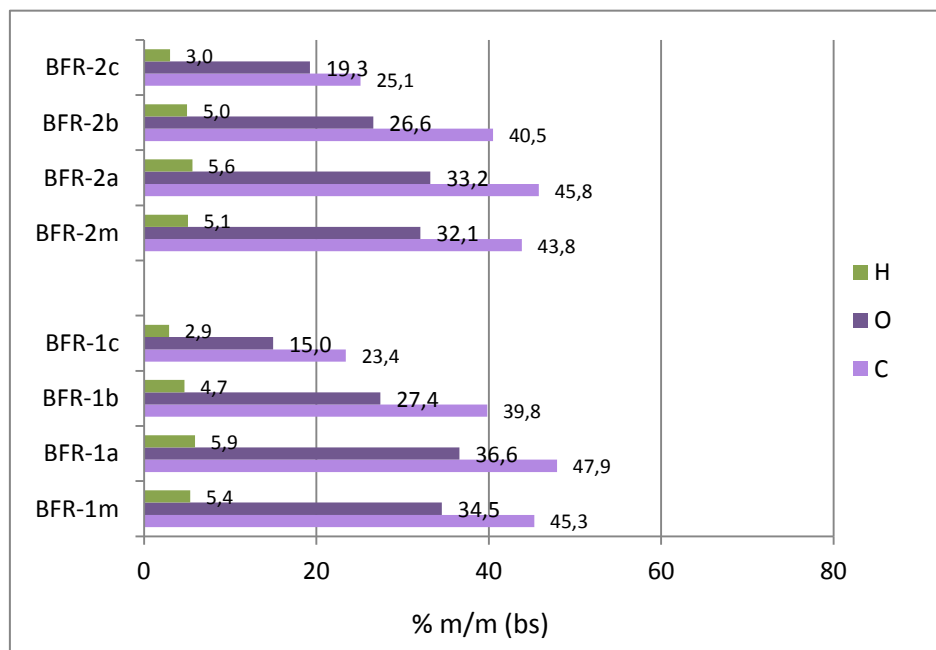


Figura 12 - Teores de C, H e O em base seca (bs)

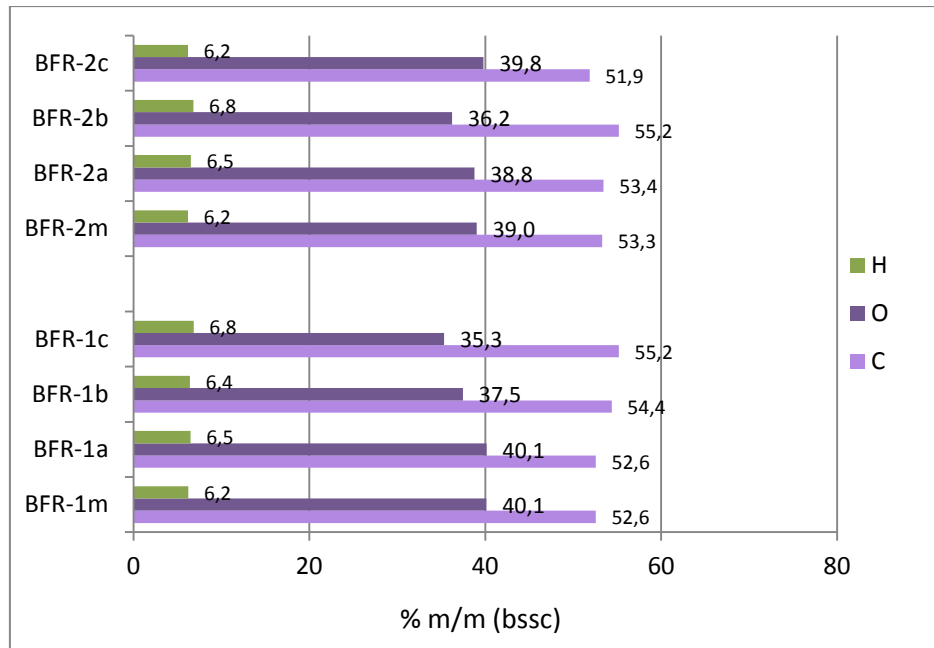


Figura 13 - Teores de C, H e O em base seca sem cinzas (bssc)

Teor em Azoto

Na Figura 14, pode verificar-se que os teores em N variam entre 0,6-1,1% para as biomassas reconstituídas e frações granulométricas, sendo estes valores próximos dos das madeiras com mistura de cascas e folhas (< 0,1-0,5%) e cascas (0,1-0,9%) da ISO 17225-1 e um pouco superiores aos referidos por Obernberger *et al.* (2006) (0,1-0,5%). Comparando as frações de menor granulometria, < 0,18 mm e 0,18-2 mm, verifica-se, em especial para a BFR-1b e BFR-1c, que os teores de N são mais elevados que nas biomassa reconstituídas. Observando os teores de N na base seca sem cinzas, na Figura 15, torna-se mais notória a presença de N em teores mais elevados, 1,2-2,4% nas frações de menor granulometria que nas frações > 2 mm (0,7-0,9%) ou biomassas reconstituídas (0,9-1,1%).

Comparando os valores de N das biomassas estudadas com os valores da Tabela 3 da Introdução, pode-se concluir que praticamente todos os valores são superiores ao valor crítico de 0,6%, o que indica a necessidade de efetuar medidas primárias para controlar a formação de NO_x, nomeadamente, como o estagiamento de ar de combustão ou condução da combustão com zonas redutoras (Obernberger *et al.*, 2006; Loo e Koppejan, 2008).

Teor em Enxofre

Quanto aos teores de S, Figura 14, as biomassas reconstituídas e frações granulométricas têm valores típicos para biomassas do mesmo tipo (0,04-0,17%). Estes valores são um pouco superiores aos valores da ISO 17225-1 para biomassa de madeira com cascas e folhas ou só cascas (< 0,01-0,05%) e mais próximos dos valores mencionados por Obernberger *et al.* (2006) (0,02-0,1%). As frações de

menor granulometria apresentam valores ligeiramente mais elevados que as frações > 2 mm ou biomassa reconstituídas, o que se torna mais evidente tomando os valores na base seca sem cinzas, Figura 15. Comparando com o valor crítico de 0,1% (Tabela 3 da Introdução), que se for ultrapassado pode exigir técnicas para evitar fenómenos de corrosão, poderiam existir preocupações se as frações < 0,18 mm ou 0,18-2 mm fossem queimadas sozinhas, mas as biomassas reconstituídas ou as frações > 2 mm não são problemáticas quanto a este aspeto porque apresentam valores inferiores a 0,1% de S.

Teor em Cloro

Quanto aos teores de Cl, Figura 14, as biomassas reconstituídas exibem valores de 0,12% e 0,26% (bs), que são superiores ao valor crítico de 0,1% (Tabela 3 da Introdução), do qual é necessário tomar medidas para controlar a corrosão ou emissão de HCl, em especial no caso da biomassa BFR-2m. No caso da BFR-2m, provavelmente devido à presença da fração 0,18-2 mm que apresenta um valor de Cl de 0,3%, os valores aproximam-se do nível crítico de 0,3%, mais característicos de palhas e cereais, que Obernberger *et al.* (2006) indicam como podendo dar origem a PCDD/F requerendo medidas de controlo. Estes teores de Cl são superiores aos valores encontrados na ISO 17225-1 para biomassas semelhantes: < 0,01-0,03% de Cl em biomassa de madeira com casca e folhas e < 0,01-0,05% de Cl em casca. Também são superiores aos valores referidos por Obernberger *et al.* (2006) para biomassas do mesmo tipo com teores de Cl entre 0,01-0,02%. Tomando os teores de Cl na base seca sem cinzas, observa-se que variabilidade entre as frações é maior; para as frações < 0,18 mm e 0,18-2 mm, em especial para BFR-2, apresentam valores mais elevados que as restantes frações, o que pode significar que a biomassa existente nas frações de menor granulometria tem maiores níveis de Cl do que as que apresentam maior granulometria.

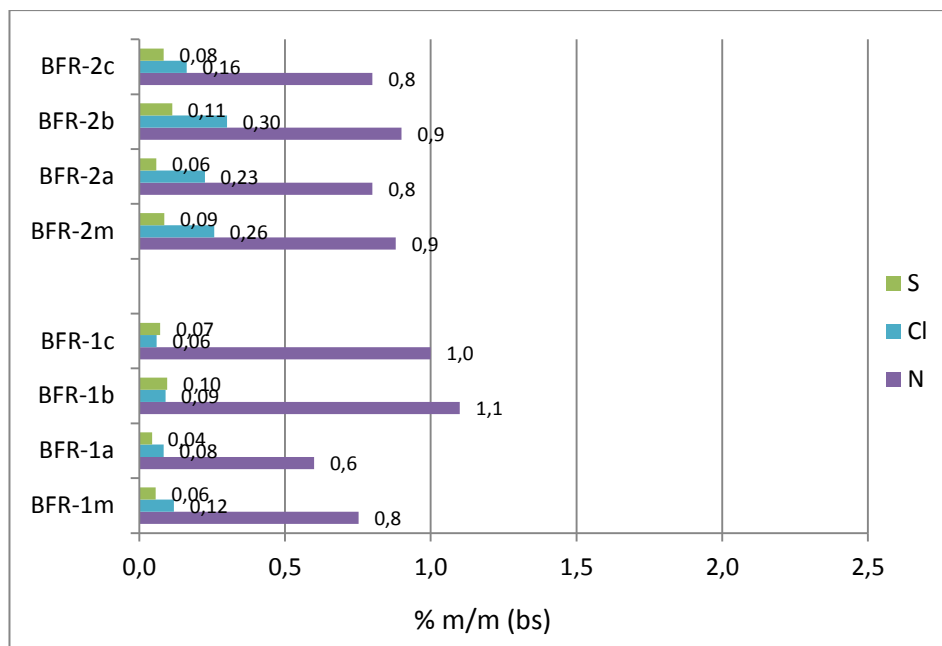


Figura 14 - Teores de enxofre, cloro e azoto em base seca (bs)

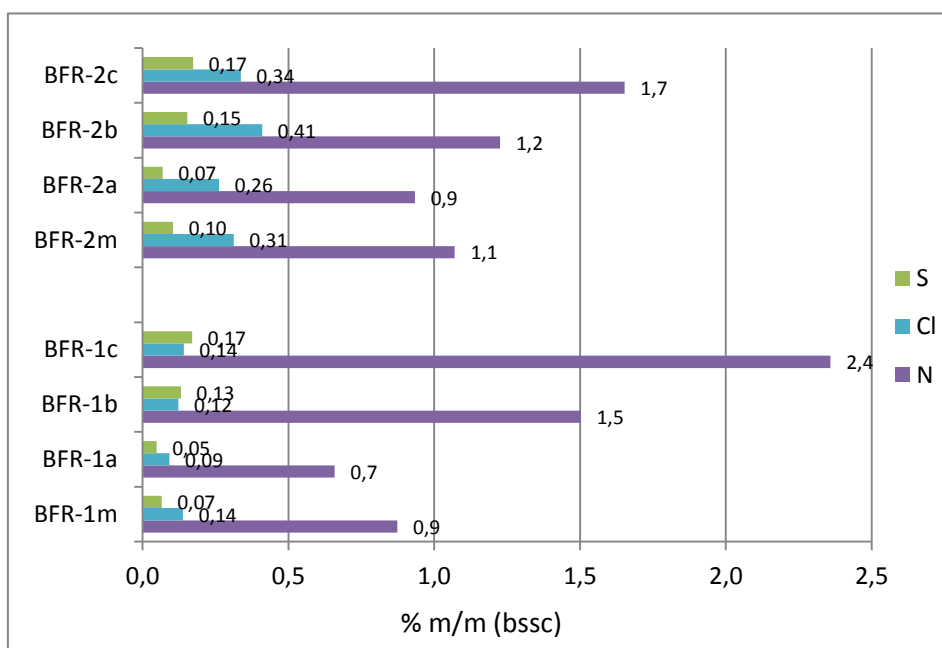


Figura 15 - Teores de enxofre, cloro e azoto em base seca sem cinzas (bssc)

Elementos Maiores

Nas Figuras 16, 18 e 20 apresentam-se os teores em Si, Ca, K, Mg, Fe, Al, Na e P, em mg/kg, em base seca, nas biomassas e frações granulométricas estudadas, de acordo com a forma como são apresentados na ISO-17225-1. Nas Figuras 17, 19 e 21 apresentam-se os teores dos mesmos elementos

em % convertidos à base cinza, de acordo com o parágrafo 2.2.12.4, por forma a serem comparados com os valores críticos apresentados na Tabela 3 da Introdução.

Teor em Silício

Na Figura 16, pode verificar-se que de entre os elementos maiores o Si é o que está presente em maior concentração. O Si nas biomassas reconstituídas é 36161 e 53459 mg/kg para BFR-1m e BFR-2m respetivamente, o que está de acordo com o maior teor de cinza exibido pela BFR-2m em relação à BFR-1m. Nas frações < 0,18mm e 0,18-2 mm, os teores de Si são mais elevados, em especial na fração < 0,18 mm, o que está de acordo com os maiores teores de cinza dessas frações. As frações > 2 mm são as que apresentam menores teores de Si de acordo com os menores níveis de cinza. Comparando com as concentrações em % base cinza, na Figura 17, pode verificar-se que as diferenças de teor em Si entre as frações, não são tão pronunciadas como em bs, em especial no grupo BFR-2. No caso da BFR-2m e suas frações a variação de Si é de 18,8-30%, sendo a fração < 2 mm a que tem menor teor de Si, mas no caso da BFR-1m e respetivas frações os teores de Si são menos variáveis, 24,5-28,2%.

Os teores de Si encontrados, mesmo para a fração > 2 mm que apresenta os teores mais baixos, na base seca, são muito mais elevados do que os valores de biomassa do mesmo tipo da ISO 17225-1; 100-200 mg/kg para madeira com casca e folhas e 500-20000 mg/kg para casca. A ISO 17225-1 refere que uma das razões para a existência de valores muito elevados de Si pode ser a contaminação com solo/areia e teores exagerados de casca, agulhas e folhas na biomassa. Também os valores divulgados por Obernberger *et al.* (2006), 4-11% para cinzas de madeira e 7-17% para cinzas de casca mostram que os teores das biomassas estudadas são demasiado elevados.

Teor em Cálcio

Quanto ao Ca, Figura 16, os teores encontrados para as biomassas reconstituídas e suas frações são variáveis, \approx 12006-30367 mg/kg, aparecendo as maiores concentrações nas frações < 0,18 mm e 0,18-2 mm, 23220-30367 mg/kg e os menores teores de Ca nas biomassas reconstituídas, 16404 e 24492 mg/kg, para BFR-1m e BFR-2m, respetivamente, e nas frações > 2 mm, 12006-24942 mg/kg. Comparando com os valores da ISO 17225-1 para biomassas do mesmo tipo, tem-se: 500-2000 mg/kg para madeira com casca e folhas e 1000-20000 mg/kg para cascas, sendo os valores encontrados nas frações de menor granulometria demasiado elevados, mas nas frações > 2 mm ou reconstituídas os teores já são mais próximos da gama apresentada para as cascas. Comparando com os teores apresentados por Obernberger *et al.*, 900-15000 mg/kg, confirma-se que as biomassas estudadas, mesmo as que têm menos cinza, contêm teores de Ca mais elevados.

Os teores de Ca em % na base cinza, Figura 17, são variáveis (5,1-17,4%). Na base cinza, ao contrário da base seca, são as biomassas reconstituídas e frações > 2 mm que apresentam maiores teores (11,8-

17,4%) do que as frações < 0,18 mm (5,1% e 5,3%) e 0,18-2 mm (8,7% e 11,2%). A diminuição dos teores encontrados nas cinzas das frações de menor granulometria podem ser devidos à existência de maiores concentrações de Si nessas frações, que diluem as outras concentrações. Comparando com as concentrações de Ca em cinzas de biomassa do mesmo tipo apresentadas por Obernberger *et al.* (2006), 24-38%, parece evidente que nas biomassas estudadas os teores de Ca em %, na base cinza, são baixos, de uma forma geral, devido ao efeito da diluição com os elevados teores de Si que também compõem as cinzas.

Comparando com o intervalo de segurança crítico para o Ca, 15-35%, na base cinza (Tabela 3 da Introdução) apresentado por Obernberger *et al.* (2006) e Loo e Koppejan (2008), apenas a fração BFR-2a (> 2 mm) apresenta valores dentro do intervalo. Assim os resultados indicam que durante a utilização de biomassas (reconstituídas) e mesmo as biomassas > 2 mm (com menos cinza), podem ocorrer problemas durante a combustão, como fusão de cinzas, sendo assim necessário manter as temperaturas de combustão em valores relativamente baixos.

Teor em Potássio

Como se pode verificar na Figura 16, os teores de K medidos nas biomassas e frações granulométricas são muito variáveis, 4033-15874 mg/kg. Os teores aparecem mais elevados nas frações < 0,18 mm (15500 e 15874 mg/kg) e nas frações 0,18-2 mm (7758 e 8091 mg/kg) do que nas biomassas reconstituídas (5379 e 6647 mg/kg) e frações > 2 mm (4033 e 5870 mg/kg). Comparando com os teores de K de biomassas do mesmo tipo da ISO 17225-1, tem-se: 200-1500 mg/kg para madeira com casca e folhas e 1000-3200 mg/kg para casca, os valores das biomassas em estudo, mesmo para frações > 2 mm são demasiado elevados. Os teores de K medidos são também mais elevados do que os valores referidos por Obernberger *et al.* (2006), 400-2000 mg/kg, para biomassas do mesmo tipo.

Considerando as concentrações de K em % na base cinza, Figura 17, os teores variam numa gama mais pequena (2,8-4,5%), sendo mais elevados na biomassa reconstituída (3,7% e 3,9%) e > 2 mm (4,1% e 4,5%), do que nas frações < 0,18 mm (2,8% e 3,0%) e 0,18-2 mm (2,9% e 3,0%). Os teores de K na base cinza estão na gama dos apresentados por Obernberger *et al.* (2006) para cinzas de biomassa do mesmo tipo (3,5-6,3%). A diminuição das concentrações de K na base cinza das biomassas estudadas, pode ser devida, tal como no caso do Ca, à existência de grandes quantidades de Si que diluem as concentrações de outros elementos nas cinzas.

Comparando com o valor crítico de K de 7% na base cinza, da Tabela 3 da Introdução, como os valores medidos nas biomassa e suas frações são inferiores, não parecendo assim que a presença de K possa ser a responsável por eventuais problemas de fusão de cinzas ou deposição ou corrosão intensa durante a combustão.

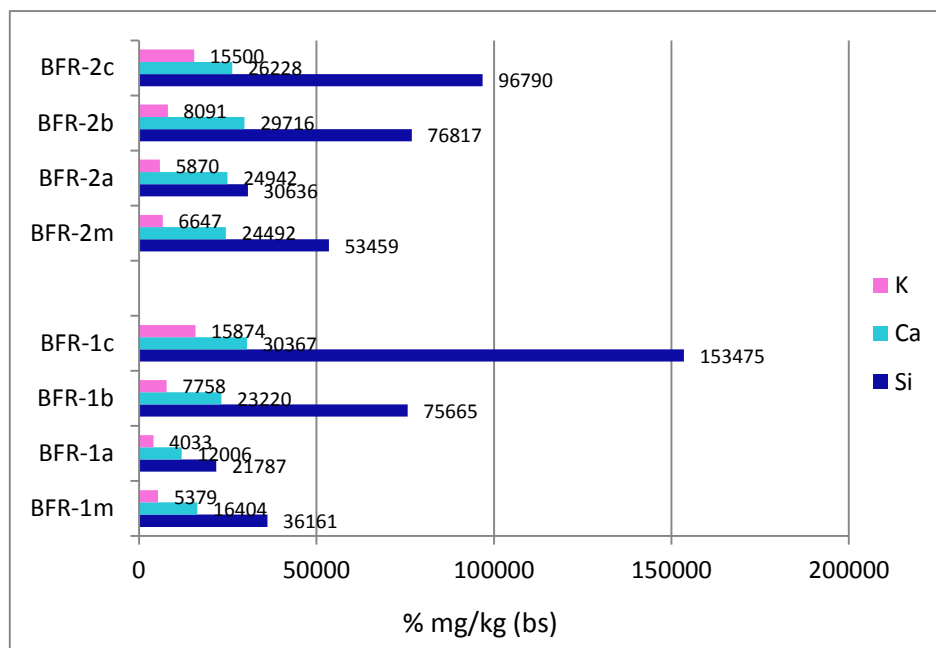


Figura 16 - Teores de potássio, cálcio e silício em base seca (bs)

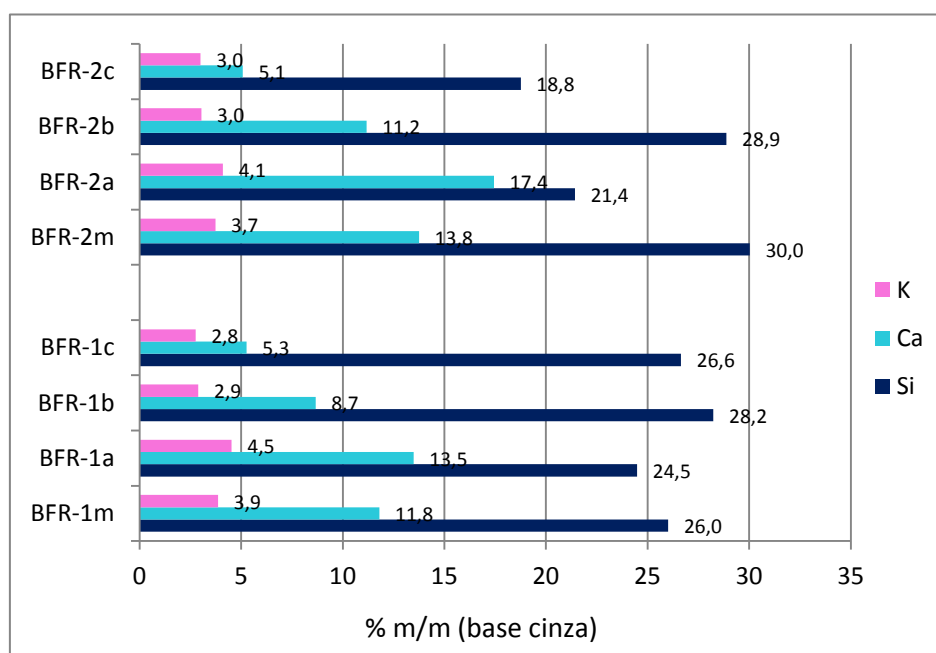


Figura 17 - Teores de potássio, cálcio e silício em base cinza

Teor de Magnésio

Na Figura 18, podem observar-se as concentrações de Mg nas biomassas e frações granulométricas estudadas. Os teores deste elemento são menos variáveis que o Si, Ca e K (1547-3301 mg/kg) e as concentrações aparecem um pouco mais elevadas nas frações < 0,18 mm e 0,18-2 mm. No entanto todas as concentrações são um pouco mais elevadas do que referidas na ISO 17225-1: 100-400 mg/kg para mistura de madeira com casca e folhas e 400-1500 mg/kg para casca. São também um pouco mais

elevadas do que as referidas por Obernberger *et al.* (2006), 150-1000 mg/kg para biomassa do mesmo tipo.

Na base cinza, Figura 19, os teores de Mg variam entre 0,5-2,0% e, ao contrário dos valores na base seca, na base cinza os teores são menores nas frações < 0,18 mm e 0,18-2 mm (0,5-1,1%) do que nas frações > 2 mm (1,1% e 2,0%) e biomassa reconstituída (1,5% e 1,3%). Obernberger *et al.* (2006), indica teores de Mg em cinzas de biomassa do mesmo tipo um pouco mais elevadas (2,2-5,6%), o que indica tal como no caso do Ca e K que pode existir diluição de concentrações nas cinzas devido aos elevados teores de Si.

Teor de Ferro

O Fe não é considerado um elemento problemático, existindo normalmente em baixas concentrações em biomassas (Vassilev *et al.*, 2010). Na ISO 17225-1 para biomassas do mesmo tipo aparecem concentrações de 10-100 mg/kg para madeira com cascas e folhas e teores um pouco mais elevados para cascas, 80-100 mg/kg. Obernberger *et al.* (2006), apresenta uma gama para o Fe de 25-500 mg/kg para biomassa do mesmo tipo. As concentrações medidas nas biomassas em estudo, Figura 18, variam consideravelmente (2095-11230 mg/kg), sendo nas frações < 0,18 mm e 0,18-2 mm que surgem as concentrações mais elevadas (4320-11230 mg/kg), enquanto que nas frações > 2 mm ou biomassa reconstituída os teores são mais baixos (2095-2916 mg/kg). No entanto, considerando as concentrações de Fe em %, na base cinza, as concentrações são menos variáveis em todas as frações e biomassas reconstituídas (1,4-2,4%). Também para o caso do Fe, as concentrações na base cinza parecem ser afetadas pelas elevadas concentrações de Si.

Teor em Alumínio

Os teores de Al são mais elevados do que o Fe e Mg, verificando-se uma grande variabilidade nas biomassas estudadas 2283-35595 mg/kg, Figura 18. Os teores de Al medidos são mais elevados do que os valores encontrados na ISO 17225-1 para biomassa do mesmo tipo são 20-400 mg/kg para mistura de madeira com casca e folhas e 50-1200 mg/kg em casca. Obernberger *et al.* (2006) refere também concentrações mais baixas de Al (20-800 mg/kg) para biomassa do mesmo tipo. As frações com maiores concentrações de Al são as < 0,18 mm (22130 e 35595 mg/kg) e as frações 0,18-2 mm (10367 e 13993 mg/kg). As frações > 2 mm revelam menos Al (2283 e 4720 mg/kg) do que as de menor granulometria, sendo também menores do que as concentrações de Al nas biomassas reconstituídas (6249 e 6921 mg/kg).

As variações de Al em % na base cinza das biomassas estudadas, Figura 19, apresentam variações diferentes do que quando consideradas na base seca, Figura 18. Os teores de Al aparecem maiores nas frações > 2 mm (13,5% e 17,4%) e biomassas reconstituídas (11,8% e 13,8%) do que nas frações < 0,18 mm (5,1% e 5,3%) e nas frações 0,18-2 mm (8,7-11,2%), o que se pode dever a efeitos de diluição devidos aos elevados teores de Si nas cinzas.

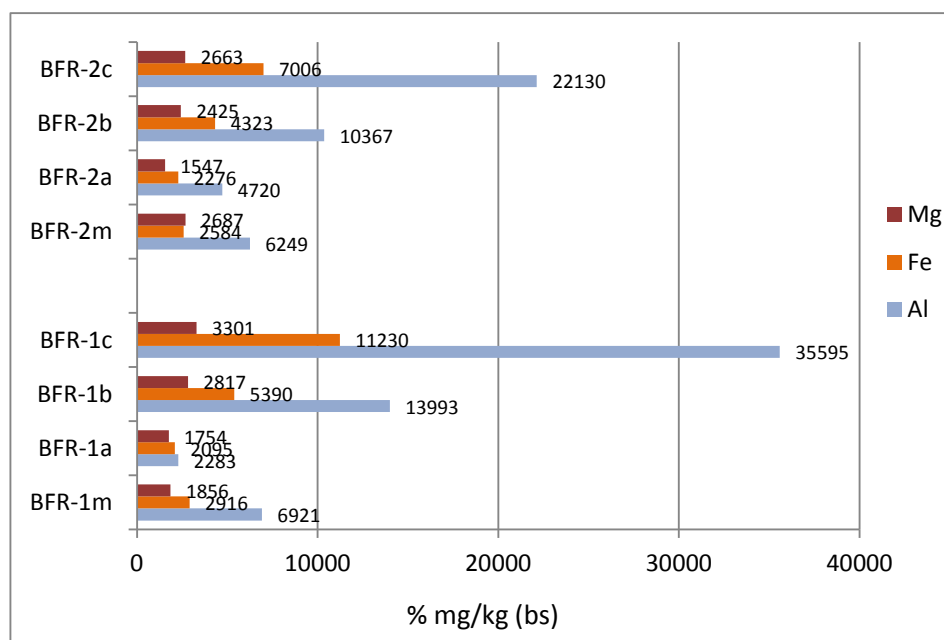


Figura 18 - Concentrações de magnésio, ferro e alumínio em base seca (bs)

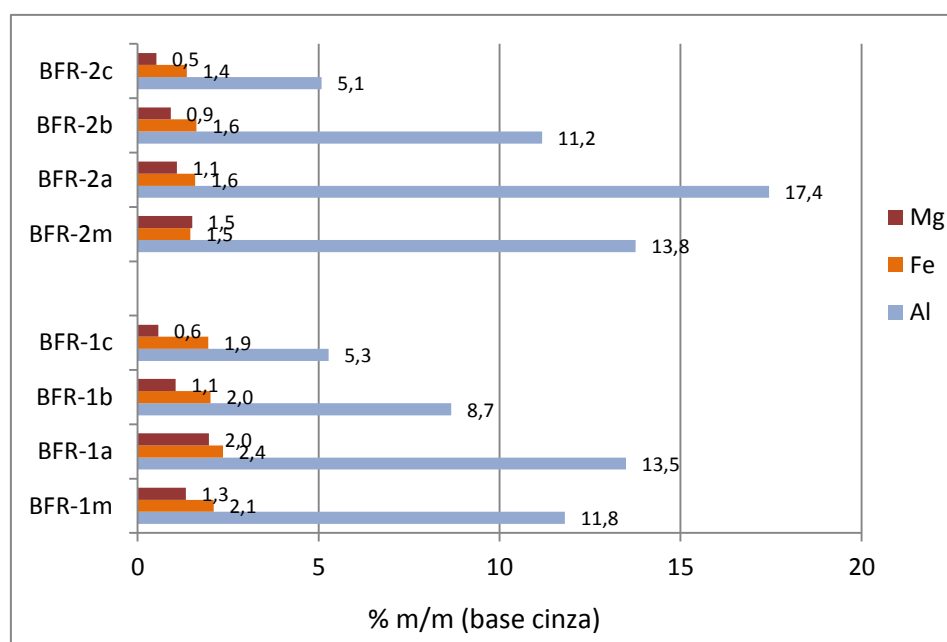


Figura 19 - Concentrações de magnésio, ferro e alumínio em base cinza

Teor em Sódio

Os teores de Na, tal como P, Figura 20, são baixos e semelhantes. O Na varia de 597-2902 mg/kg, aparecendo mais elevado na fração de menor granulometria < 0,18 mm (2366 e 2902 mg/kg). Na ISO 17225-1 são referidos valores mais baixos, 10-200 mg/kg para misturas de madeira, folhas e casca e 20-2000 mg/kg para cascas, tal como os valores apresentados por Obernberger *et al.* (2006) (20-300 mg/kg) para biomassa do mesmo tipo.

Considerando o Na em % na base cinza, Figura 21, os teores variam pouco (0,4-0,7%), sendo mais elevados nas frações > 2 mm e biomassa reconstituída que nas frações < 0,18 mm e 0,18-2 mm. Os valores medidos são semelhantes aos referidos por Obernberger *et al.* (2006) para cinzas de biomassa do mesmo tipo 0,3-0,7%. Nas biomassas florestais, os teores de Na são normalmente baixos e assim, embora possam ter um efeito prejudicial idêntico ao do K podendo contribuir para problemas de corrosão e problemas de fusão de cinzas, não são referidos valores críticos (Obernberger *et al.*, 2006).

Teor em Fósforo

As concentrações de P medidas nas biomassas em estudo, Figura 20, variam de 724-3013 mg/kg, sendo mais elevadas do que as referidas na ISO 17225-1 para biomassas do mesmo tipo, 50-200 mg/kg para misturas de madeira com casca e folhas e 20-600 mg/kg para cascas, ou os teores de 60-500 mg/kg referidos por Obernberger *et al.* (2006). Os teores de P são mais elevados nas frações < 0,18 mm e 0,18-2 mm (1927-3013 mg/kg), do que nas frações > 2 mm ou biomassa reconstituída (724-1657 mg/kg).

Tomando as concentrações de P em % na base cinza, Figura 21, as proporções relativas nas diversas frações são também diferentes das observadas tomando as composições em base seca, uma vez que as concentrações de P são menores nas frações < 0,18 mm (0,5%) e maiores nas frações 0,18-2 mm, > 2 mm e biomassas reconstituídas (0,7-1,1%). Para o caso do P, Obernberger *et al.* (2006) não refere valores críticos relativos a problemas de cinzas durante a combustão.

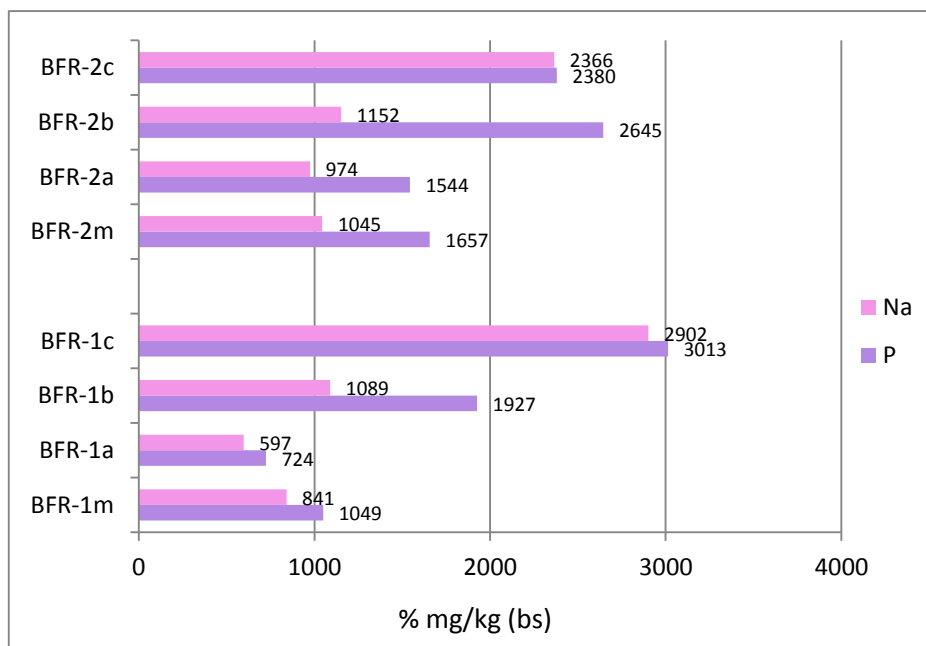


Figura 20 - Teores em sódio e fósforo na base seca (bs)

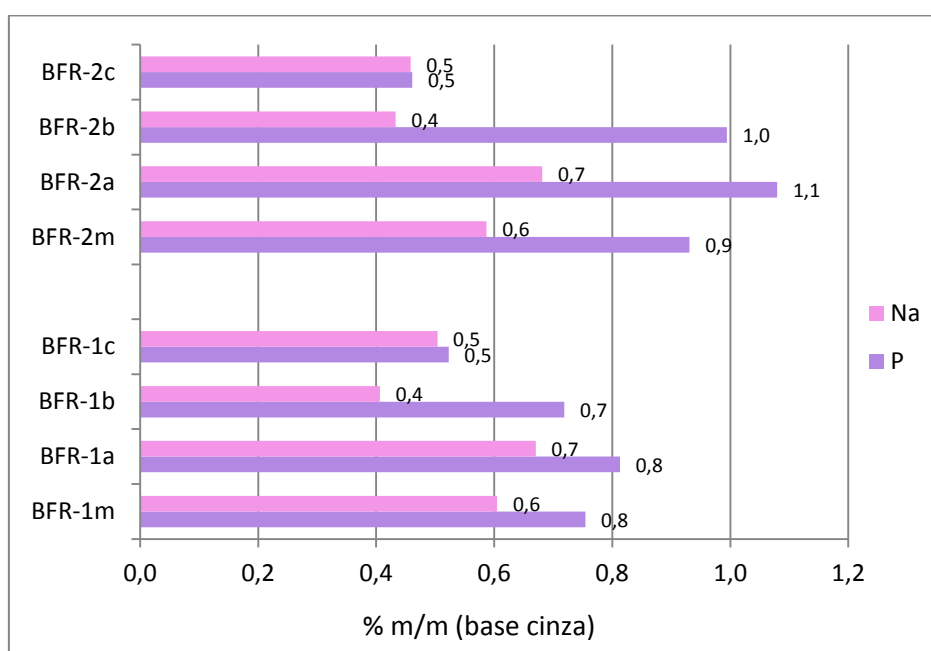
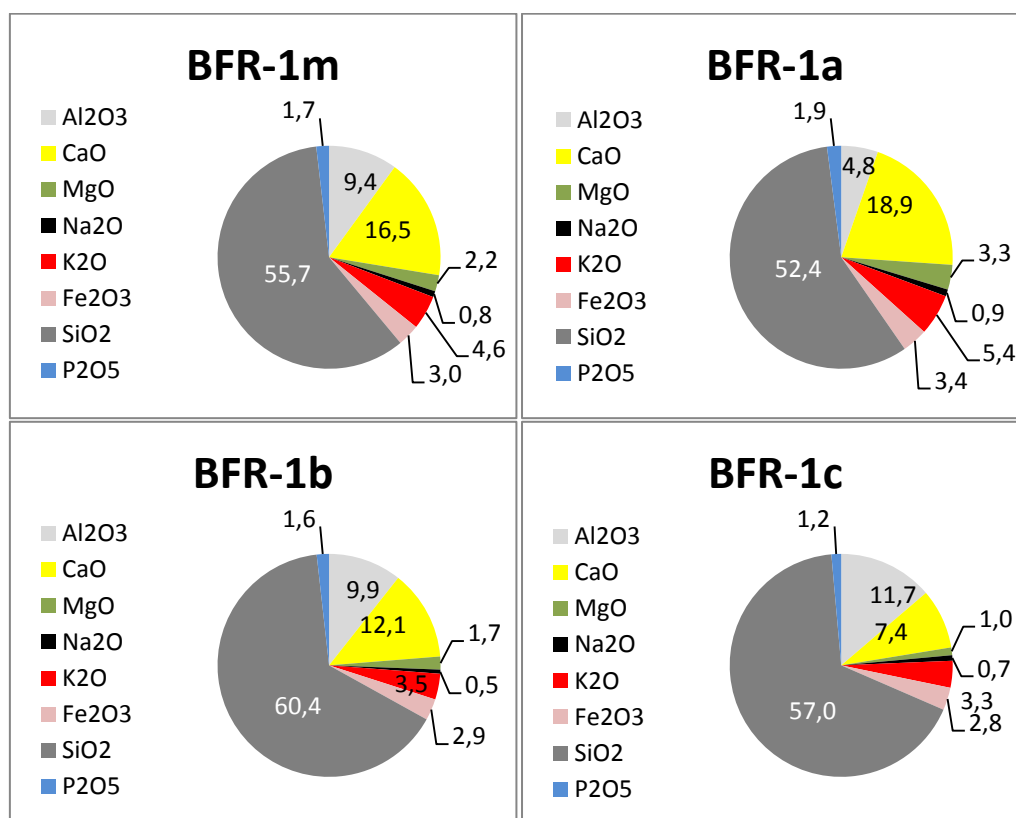


Figura 21 - Teores em sódio e fósforo na base cinza

Estimativa da composição de cinzas de Biomassa

As concentrações de elementos maiores nas biomassas e respectivas frações granulométricas, foram convertidas a óxidos na base cinza, de acordo com o parágrafo 2.2.12.6. É assim possível estimar a composição de cinzas das biomassas quanto aos óxidos de elementos maiores e efetuar a comparação de cinzas de várias biomassas. As cinzas produzidas nas caldeiras de biomassa podem conter outras espécies, nomeadamente, espécies sulfatadas ou carbonatadas, em vez de óxidos, podendo a composição de cinzas ser expressa em óxidos e também CO_2 , SO_3 e Cl . Quando se estima a composição de cinzas a partir da análise da biomassa, utilizam-se apenas as formas de óxidos: Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 , e P_2O_5 , tal como apresentado na Figura 22.

As cinzas das biomassas BFR-1 e BFR-2, tanto as frações como as biomassas reconstituídas são bastante semelhantes entre si, conforme se pode verificar na Figura 22. Em todas as cinzas de biomassas analisadas, o constituinte maioritário é o SiO_2 , variando entre 40,1-64,3% da cinza. As frações que apresentam menores teores de SiO_2 são as > 2 mm (BFR-1a e BFR-2a) a que correspondem menores teores de cinzas, sendo também estas frações que apresentam menores teores de Al_2O_3 e que apresentam os maiores teores de CaO , K_2O e P_2O_5 , sendo o MgO maior ou igual aos das outras frações. As frações de granulometria < 0,18 mm e 0,18-2 mm apresentam altos teores de SiO_2 e os valores mais elevados de Al_2O_3 , sendo os teores de CaO , K_2O e P_2O_5 e MgO menores que nas outras frações. O Na_2O é o óxido menos abundante em todas as cinzas, variando de 0,5-0,9%.



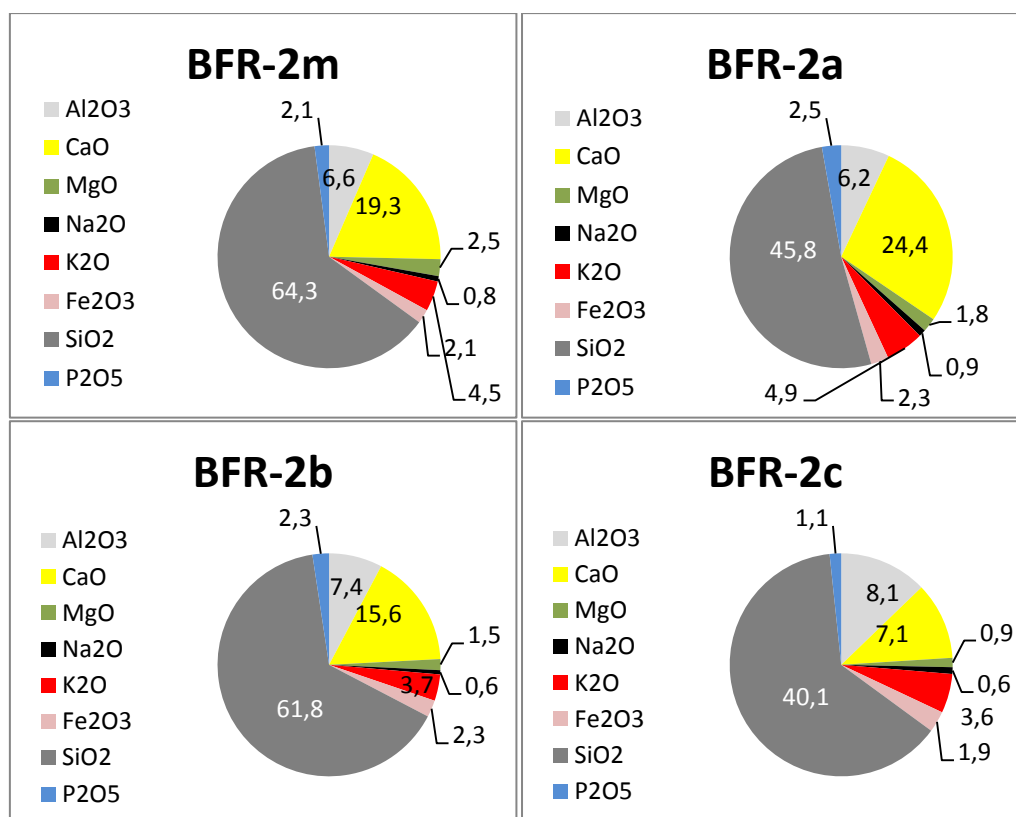


Figura 22 - Estimativa da composição de cinzas em termos de óxidos de BFR-1 e BFR-2 e frações granulométricas

4. Conclusões

No âmbito do programa de trabalhos do projeto BiomAshTech, efetuou-se o estudo de amostras de biomassa florestal residual utilizadas como biocombustível sólido numa central termoeletrica, situada em Portugal. Dado que um dos maiores problemas destes combustíveis é o de possuírem elevados teores de cinzas, principalmente devido à presença de solo/areias misturadas na biomassa, investigaram-se as suas características e a possibilidade de melhorar a sua qualidade separando frações. Para isso, estudaram-se duas amostras de biomassa florestal que foram separadas em três frações granulométricas por peneiração; inferior a 0,18 mm, 0,18-2 mm e superior a 2 mm.

As frações foram preparadas para análise e a biomassa original foi reproduzida por reconstituição, efetuando misturas com as proporções adequadas de cada fração. Do estudo efetuado, podem extrair-se algumas conclusões relevantes para os utilizadores deste tipo de biomassa:

As biomassas estudadas apresentavam teores demasiado elevados de cinzas, quando comparadas com valores encontrados na literatura. Foi possível reduzir esses valores, e assim diminuir as concentrações de alguns constituintes inorgânicos, separando frações de granulometria < 0,18 mm ou 0,18-2 mm, que exibiam maiores teores de cinza devido à presença de solo/areia. Ainda assim, as frações de biomassa > 2 mm (fração de biomassa mais limpa) apresentaram consideráveis teores de cinza, o que indica que não é fácil separar os materiais inorgânicos que são responsáveis pela formação de cinzas. Este resultado deve-se, provavelmente, ao facto de este tipo de biomassa florestal residual conter elevadas quantidades de casca e folhas de árvores, nas quais é mais provável a incorporação e forte adesão de solo/areias.

A separação das frações com maiores quantidades de solo/areia pode assim melhorar a qualidade da biomassa (> 2 mm), mas uma vez que estas contêm alguma biomassa, pode perder-se algum conteúdo calorífico. Em termos de PCS, por exemplo, se for separada a fração < 0,18 mm, que corresponde a menos de 5% (m/m) (secas a 40°C) da biomassa original, perdem-se 0,4 MJ/kg. Se se separar também a fração 0,18-2 mm, que corresponde a separar cerca de 20-23% (m/m) da biomassa original, dá-se uma perda calorífica entre 2,6 e 3,4 MJ/kg. A separação da fração < 0,18 mm faz aumentar o PCS para 18,4 MJ/kg e 17,6 MJ/kg. A separação de todo o material < 2 mm faz aumentar, significativamente, o PCS para 20,9 MJ/kg e 20,7 MJ/kg, garantindo a gama de valores entre 18 e 22 MJ/kg, em base seca referida por Loo e Koppejan (2008).

Por outro lado, a separação das frações < 0,18 mm e 0,18-2 mm dá origem a biomassas com cinzas em menor quantidade, mas mais ricas em óxidos característicos de biomassa florestal, CaO, K₂O, P₂O₅ e MgO. Apesar de tudo, os teores de K, na base cinza, são inferiores ao valor crítico a partir do qual se podem registar problemas com as respetivas cinzas, em todas as amostras estudadas. No entanto, como os teores de Ca são moderados, não há garantia de que não ocorram problemas de fusão de cinzas durante o processo de combustão pelo que mesmo com biomassa mais limpa, devem tomar-se

precauções na combustão. De facto, os teores de Si na fração limpa (< 2 mm) são ainda elevados, 21 787 e 30 636 mg/kg, ou na base cinza 21,4% e 24,5%, mais elevados do que valores típicos destas biomassa, que podem resultar na formação de silicatos alcalinos problemáticos (Loo e Koppejan, 2008). No entanto, dado que estas biomassas são utilizadas em sistemas de leito fluidizado, a presença de Si nas biomassas não deverá ser um fator importante, face às elevadas quantidades de areia usada como leito.

Este estudo poderá ser continuado e aprofundado, nomeadamente, estudando um maior número de biomassas ou utilizando outras técnicas de limpeza de biomassa. No entanto, será importante obter uma opinião dos industriais que as produzem e utilizam, e um financiamento adequado uma vez que este tipo de estudo é dispendioso e demorado, por englobar uma grande quantidade de ensaios especializados, muita mão de obra e muita experiência, quer na área da biomassa utilizada como biocombustível sólido, quer em sistemas de combustão.

5. Referências

- AIMMP e CELPA, 2004. Centrais Eléctricas de Biomassa Uma Opção Justificável?; Lisboa. Disponível em: http://www.energiasrenovaveis.com/images/upload/Biomassa_uma_opcao_justificavel.pdf (Acedido em Agosto de 2014)
- Azevedo, P., 2013. Sebenta Tecnologias de Combustão, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente, Departamento De Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia, do ano lectivo 2013/2014
- Baxter, L., Miles, T., Jr Miles, T., Jenkins, B., Milne, T., Dayton, D., Bryers, R., Oden, L., 1998. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. *Fuel Processing Technology*, 54:47–78.
- BEC (Biomass Energy Centre), 2011. Woodheat Solutions - Summary of Woodfuel Standards. Disponível em http://www.biomassenergycentre.org.uk/portal/page?_pageid=77,15108&_dad=portal&_schema=PORTAL (acedido em Outubro de 2014)
- CBE (Centro de Biomassa e Energia), 2007, Atlas dos Resíduos da Floresta. Disponível em: <http://www.centrodabiomassa.pt/index.php/pt/documentos/estudos> (Acedido em Agosto de 2014)
- Decreto-Lei nº102/2010, Diário da República, 1.ª série — N.º 186 — 23 de Setembro de 2010
- Decreto-Lei nº5/2011, Diário da República, 1.ª série — N.º 6 — 10 de Janeiro de 2011
- Decreto-Lei nº127/2013, Diário da República, 1.ª série — N.º 167 — 30 de agosto de 2013
- Demirbas, A., 2004. Combustion characteristics of different biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science* 30 (2) 219–230.
- Demirbas A., 2005. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Prog Energ Combust Sci*, 31:171–92.
- DGEG, 2015. Renováveis - Estatísticas rápidas, nº123. Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia. Disponível em: <http://www.dgeg.pt/> (Acedido em Abril de 2015)
- Energias Endógenas de Portugal, 2014. INEGI. Disponível em <http://e2p.inegi.up.pt/#Tec9> (acedido em Agosto de 2014)

EN 14774-1, (2009), Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 1: Total moisture - Reference method, European Committee for Standardization (CEN)

EN 14774-3, (2009), Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 3: Moisture in general analysis sample, European Committee for Standardization (CEN)

EN 14775, (2009), Solid biofuels - Determination of ash content, European Committee for Standardization (CEN)

EN 14780, (2011), Solid biofuels - Sample preparation, European Committee for Standardization (CEN)

EN 14918, (2009), Solid biofuels - Determination of calorific value, European Committee for Standardization (CEN)

EN 15104, (2011), Solid biofuels - Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen - Instrumental methods, European Committee for Standardization (CEN)

EN 15148, (2009), Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter, European Committee for Standardization (CEN)

EN 15289, (2011), Solid biofuels – Determination of total content of sulfur and chlorine, European Committee for Standardization (CEN)

EN 15290, (2011), Solid biofuels - Determination of major elements – Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti, European Committee for Standardization (CEN)

EN 15296, (2011), Solid biofuels – Conversion of analytical results from one basis to another, European Committee for Standardization (CEN)

Energias Renováveis, 2009. Disponível em http://www.energiasrenovaveis.com/DetalheConceitos.asp?ID_conteudo=3&ID_area=2&ID_sub_area=2 (acedido em Setembro de 2014).

Esteban, L., Carrasco, J., 2011. Biomass resources and costs: assessment in different EU countries. Biomass and Bioenergy, 35: S21-S30

European Commission, 2014. State of play on the sustainability of solid and gaseous biomass used for electricity, heating and cooling in the EU

Ferreira, S., Moreira, N., Monteiro, E., 2009. Bioenergy overview for Portugal. Biomass and Bioenergy, 33: 1567-1576

- Friedl, A., Padouvas, E., Rotter, H., Varmuza, K., 2005. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition, *Analytica Chimica Acta*, 544: 191–198
- Glarborg, P., 2007. Hidden interactions – Trace species governing combustion and emissions, *Proceedings of the Combustion Institute*, 31: 77-98
- Glazer, M., 2007. Tese de Mestrado “Alkali metals in combustion of biomass with coal”. Poznan University of Technology
- Grupo de trabalho da biomassa (relatório), 2013. Comissão de agricultura e mar. Disponível em: http://www.parlamento.pt/ArquivoDocumentacao/Documents/colecoes_relatorio-bio2013-2.pdf (Acedido em Setembro de 2014)
- Heinimo J., Junginger M., 2009. Production and trading of biomass for energy – An overview of the global status. *Biomass Bioenergy*; 33: 1310–20
- Hoenig, M; Baeten, H.; Vanhentenrijk; Vassileva, E; Quevauviller, Ph., 1998. Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods; *Analytica Chimica Acta*, 358: 85-94
- Hupa, M., 2012. Ash-related issues in fluidized-bed combustion of biomasses: recent research highlights, *Energy & Fuels*, 26: 4–14
- IEA (International Energy Agency) Bioenergy, 2007. Potencial Contribution of Bioenergy to the World's Future Energy Demand. Disponível em: <http://www.ieabioenergy.com/publications/potential-contribution-of-bioenergy-to-the-worlds-future-energy-demand-2/> (Acedido em Agosto de 2014)
- ISO 17225-1, (2014), Solid biofuels — Fuel specifications and classes — Part 1: General requirements
- Jenkins, B., Baxter, L., Miles Jr., T., Miles, T., 1998. Combustion properties of biomass, *Fuel Processing Technology*, 54: 17–46
- Khan, A., Jonga, W., Jansensb, P., Spliethoff, H., 2009. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, *Fuel Processing Technology* 21-50
- Koornneef, J. Junginger, M., Faaij, A., 2007. Development of fluidized bed combustion- An overview of trends, performance and cost, *Progress in Energy and Combustion Science*, 33: 19–55
- Laurendeau, N. M., 1978. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 4, pp. 221-270.
- Long, H., Li, X. Wang, H. Jia, J., 2013. Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26: 344–352

Loo, S., Koppejan, J., 2008. The handbook of biomass combustion and co-firing, Earth scan in the UK and USA, ISBN: 978-1-84407-249-1

McLaughlin SB, Samson R, Bransby D, Weislogel A. 1996. Evaluating physical, chemical and energetic properties of perennial grasses as biofuels. In: Proceedings of the bioenergy conference, Nashville, TN., p. 1–8.

Mendes, C., 2011. Workshop – Biocombustíveis Sólidos – Produção, Qualidade e Utilização no Mercado de Calor; Laboratório Especializado em Biocombustíveis Sólidos, CBE

Miles TR., Miles JTR, Baxter LL, Bryers RW, Jenkins BM, Oden LL., 1996. Boiler deposits from firing biomass fuels. Biomass & Bioenergy, 10:125–38.

Miles, TR., 1996. Alkali deposits found in biomass power plants. Research report NRE1/TP-443-8142 SAND96-8225, vols. 1 and 2. Oakridge, USA: National Renewable Energy Laboratory.

Monti, A.; Virgilo, N.; Venturi, G., 2008. Mineral composition and ash content of six major energy crops, Biomass and Energy, 32: 216-223

Nielsen, H.P., Frandsen, F.J., Dam-Johansen, K., Baxter, L.L., 2000. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers Progress in Energy and Combustion Science 26: 283–298

Nutalapati, D., Gupta, R., Moghtaderi, B., Wall, T.F., 2007. Assessing slagging and fouling during biomass combustion: A thermodynamic approach allowing for alkali/ash reactions, Fuel Processing Technology 88: 1044–1052

Obernberger, I., 1998. Decentralized biomass combustion: state of the art and future development, Biomass and Bioenergy, 14: 3–56.

Obernberger, I., Brunner, T., Georg Barnthaler, 2006. Chemical properties of solid biofuels—significance and impact, Biomass and Bioenergy 30: 973–982

Piotrowska, P., Zevenhoven, M., Davidsson, K., Hupa, M., Amand, L., Barisic V., Zabetta E., 2010. Fate of Alkali Metals and Phosphorus of Rapeseed Cake in Circulating Fluidized Bed Boiler Part 1: Co-combustion with Wood, Energy & Fuels, 24: 333–345

Proforbiomed, 2013. Promotion of residual forestry biomass in the Mediterranean basin - Forest biomass of the Mediterranean – quality and end users. Disponível em http://proforbiomed.eu/sites/default/files/Forest_biomass_end_users.pdf (acedido em Setembro de 2014)

Quaak, P., Knoef, H., Stassen, H., 1999. Energy from Biomass – A Review of Combustion and Gasification Technologies, World Bank, Washington D.C.

Silvaplus, 2014. Disponível em <http://www.silvaplus.com/pt/vantagens-do-uso-da-biomassa/>. Acedido em Agosto de 2014

Vamvuka, D., Pitharoulis, M., Alevizos, G., Repouskou, E., Pentari, D., 2009. Ash effects during combustion of lignite/biomass blends in fluidized bed, *Renewable Energy* 34: 2662–2671

Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., Vassileva, C., 2010. An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*, 89: 913-933

Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., Vassileva, C., 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification, *Fuel*, 105: 40-76

Tarelho, L., Teixeira, E., Silva, D., Modolo, R., Neves, D., Figueiredo, J., Gomes, P., Matos, A. I. Nunes, Arroja, L., Sequeira, C., Lopes, H., Freire, M., 2013. Características das cinzas produzidas durante a combustão de biomassa e opções para a sua gestão

Tarelho, L., Teixeira, E., Silva, D., Modolo, R., Silva, J., Gomes, A., Pereira, C., Amorim, M., Lopes, M., Freire, M., 2013^a. Forest biomass residues combustion in a thermal power plant with FBC and ash characteristics and management options, 21st European Biomass Conference and Exhibition, Copenhagen, Denmark

Teixeira, P., 2012. Tese de Mestrado “Estudo da formação de depósitos e aglomeração de cinzas durante a combustão de biomassa em leito fluidizado e co-combustão com carvão para minimizar a sua ocorrência”, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Williams, A., Jones, J.M., Ma L., Pourkashanian, M., 2012. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels, 38: 113-137

Wu, H., Castro, M., Jensen, P., Frandsen, F., Glarborg, P., Dam-Johansen, K., Røkke, M., Lundtorp, K., 2011. Release and Transformation of Inorganic Elements in Combustion of a High-Phosphorus Fuel, *Energy & Fuels*, 25: 2874–2886

Zhang, L., Xu, C., Champagne, P., 2010. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass, *Energy Conversion and Management*, 51: 969–982

6. Anexos

6.1 Anexo I – Equações gerais de conversão de bases

Tabela 8 - Equações gerais para converter os resultados analíticos de uma base para outra

Pretendido Dado	Como analisado (ca)	Como recebido (cr)	Base seca (bs)	Base seca, livre de cinzas (bssc)
Como analisado (ca)	-	$\frac{100 - M_{cr}}{100 - M_{ca}}$	$\frac{100}{100 - M_{ca}}$	$\frac{100}{100 - (M_{ca} + Cinza_{ca})}$
Como recebido (cr)	$\frac{100 - M_{ca}}{100 - M_{cr}}$	-	$\frac{100}{100 - M_{cr}}$	$\frac{100}{100 - (M_{ar} + Cinza_{cr})}$
Base seca (bs)	$\frac{100 - M_{ca}}{100}$	$\frac{100 - M_{cr}}{100}$	-	$\frac{100}{100 - Cinza_{ca}}$
Base seca, livre de cinzas (bssc)	$\frac{100 - (M_{ca} + Cinza_{ca})}{100}$	$\frac{100 - (M_{ar} + Cinza_{cr})}{100}$	$\frac{100 - Cinza_{ca}}{100}$	-